

TESIS DOCTORAL

NUEVOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL PARA LA PROTECCIÓN ACTIVA DE ALEACIONES DE MAGNESIO

Autor:

Federico García Galván

Director/es:

Dra. Antonia Jiménez Morales (UC3M)
Dr. Juan Carlos Galván Sierra (CENIM, CSIC)

Tutor:

Dra. Antonia Jiménez-Morales (UC3M)

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA**

INSTITUTO ÁLVARO ALONSO BARBA

Leganés, septiembre 2018

TESIS DOCTORAL

***NUEVOS RECUBRIMIENTOS
SOL-GEL PARA LA PROTECCIÓN ACTIVA DE
ALEACIONES DE MAGNESIO***

Autor:

Federico García Galván

Director/es:

Dra. Antonia Jiménez Morales (UC3M)
Dr. Juan Carlos Galván Sierra (CENIM, CSIC)

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: Dr. Julio J. Suay Antón

Vocal: Dr. Rafael Leiva-García

Secretario: Dra. Sophia Tsipas

Calificación:

Leganés, de de 2018

Esta memoria de tesis cumple los requisitos necesarios para obtener la Mención Internacional en el Título de Doctor que se describen en la normativa de enseñanzas universitarias de doctorado de la Universidad Carlos III de Madrid y que han sido establecidos en el artículo 15 del Real Decreto 99/2011 que establece la Ordenación de las Enseñanzas Universitarias Oficiales (BOE nº 35 del 28 de enero de 2011, Págs. 13909-13926). Dicha Memoria de tesis ha sido informada por dos doctores que pertenecen a instituciones de educación superior internacionales:

Dr. Javier Hidalgo García, Technische Universiteit Delft, Países Bajos

Dr. Rafael Leiva García, University of Manchester, Reino Unido

A mi familia

A Ali

Agradecimientos

Primero de todo, me gustaría agradecer a mis directores de tesis, Antonia Jiménez Morales y Juan Carlos Galván, la guía y apoyo que me han ofrecido durante todo este tiempo. Gracias por la guía personal y científica a lo largo de este camino. También he de agradecer a la gente del GTP de la UC3M su apoyo personal y académico.

Sebastián Feliú Batlle, infinitas gracias por el apoyo y guía durante estos años. Tu ayuda ha sido indispensable en la realización de la tesis

Mil gracias a la gente del Instituto de Historia: Manuel, Javi, Fernando y M^a Ángeles. Gracias por vuestro apoyo, consejos y puntos de vista. Noemí, ¡muchísimas gracias por la guía y la ayuda en cocina!

Gracias a Julio Suay y a Joseja, por el apoyo y los buenos momentos pasados en la breve estancia en la UJI, en Castellón. Gracias, Montse, por tu ayuda, buenos consejos y las charletas.

Quisiera agradecer el apoyo recibido a toda la gente del CENIM, mis Compañeros del Metal. Sin sus consejos y ayuda esto habría sido más difícil y, lo que es peor, mucho más aburrido. Ruth, mil gracias por los avisos. Sin tu ayuda la habría liado más de una vez. Gracias a Alfonso, Antonio, Paco y a Chus por recibirme con una sonrisa cada vez que me acercaba a incordiar. Gracias a Paloma por ayudarme con el SEM. ¡Gracias a Nacho y, sobre todo, a Nuria, por el tiempo dedicado a dejarse los dedos por mí! Esther, David, Laura, Víctor, ¡Vivan mis Señoris! Cristina e Irene, vuestras sonrisas y carcajadas han sido la banda sonora de los pasillos. A María, Emilio, Dani, Belén, Marc, Conchi, Lucía, Blanca, Alex, Ana e Iván, gracias por la compañía, las risas a la sombra y la amnesia ocasional. A Rodrigo, por las charlas metafísicas, artísticas y científicas...diría que exselentes en un 99,9%. Violeta, muchas gracias por tus ideas y por echarme una mano sin dudar cuando te lo he pedido. A Diana. Porque molas y punto. A Santi por Sabina y Krahe, no todo va a ser investigar. Y por supuesto, a Manuel Gómez. Que somos todos.

¿Qué decir de Manchester? Thanks to Prof. Bob Akid for having me and to Feng Yu for the good times in the lab. I do not have words words to explain the most amazing times I lived during my thesis. Thank you, Rafa, Andronikos, Nick and Panos. It meant a lot being able to get to know you,

guys...despite my progress in the development of non-adherent and non-corrosion protection coatings. Long live the Mediterranean Crew! Μαλάκες, θα σας έχω πάντα στην καρδιά μου.

Thanks to Prof. Carole Perry for the invitation to Nottingham Trent University and to Graham Hickman for his advice and guidance (regarding my PhD research and draft beer). Thanks to Mithun for showing me the best fish I have ever had, Tilapia Polichata. In addition, a big thank you to Mithun, Veeru (it's Fede, from Spain!) and Zayed for the good times had playing sports...Soccer, Squash, Badminton, you name it. Ben, it was a great pleasure to get to know Seprevention. The memories of that brush will haunt me 'til my last hour. Ant and Diogo, I had a really good time living with you in Nott's. Hope that we can play again Fifa in the following years, so that I can kick your ass again.

A Dio, Eloy, Javi, Nacho y Rober, mis queridos Renegades. Es un verdadero placer ser vuestro amigo. Mil gracias por vuestro apoyo en todos los sentidos.

César, Juan, Virginia y Yeray, lunes de risas y arrancamiento de pelos. Mayka y Héctor, muchísimas gracias por ser el escape semanal. Por enseñarme que las últimas sílabas también tienen derecho a vivir, por no perder la paciencia y por salvarme de la oscuridad del Sus4.

A mis cuñis. Félix y Aska, Pati y David y Juandi y Raquel. Sois geniales. Y tu, Juandi, probablemente una de las mejores personas que he llegado a conocer. Y por supuesto a Martina, por ese tremendo cosquilleo que me da en la barriga cada vez que te veo corretear y reírte. Eso sí fue amor a primera vista.

A Luis, por tu tremendo apoyo en las horas más bajérrimas que he tenido. Que lo que han unido las cuerdas de acero no lo separe nadie.

A la familia Dueñas Vega, mis hermanos postizos. Gracias por las risas interminables.

A Soma, Filo, Vicho y Tim. Mi pandilla de (casi) toda la vida. Espero que la imbecilidad no se pase jamás. Por mil viajes y un millón de festivales más. Os quiero, de verdad.

A mi familia. Andrés, por ser el reflejo de lo que querría ser. Cada vez que estás arriba es como si estuviera yo. Mil gracias. Óscar, por dar lecciones día a día de buena persona. A Rafa (padrino, gracias por encienciarme desde pequeño), Marisa, Alba (la mejor compi de piso posible), Rafa y Tere: por que nos juntemos muchísimos años más. A Javi, pirimo, probablemente seas el tipo más listo e interesante que conozco; aun así, bobérrimo máximo. Gracias por las interminables tertulias telefónicas y los consejos. ¡Por infinitos viajes transoceánicos! A Juan Carlos, porque es genial tener un hermano mayor siempre dispuesto a ayudar. Gracias por estar ahí.

A Ali, mi compañera, por aguantar mis bobadas sin quejarte y por hacerme cantar y bailar cada día. Eres increíble. Que sigamos ampliando el diccionario hasta el último día.

Por último, a mi madre (¡y a ti, papá!), por ser un ejemplo de superación y lucha cada día. Pese a todo, siempre con una sonrisa en la boca. Te quiero.

Y a Kanca, por todo. Absolutamente todo. TODO.

You keep on moving

(Deep Purple)

Prefacio

Esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo bajo la coordinación de dos grupos de investigación: el Grupo de Electroquímica y Corrosión (Ecorr) del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM, CSIC) y el Grupo de Tecnología de Polvos (GTP) del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid, bajo los criterios de calidad del Instituto Álvaro Alonso Barba (UC3M).

Esta Tesis Doctoral ha sido financiada por dos Proyectos del Programa Estatal de I+D+i orientada a los Retos de la Sociedad (MAT2012-30854 y MAT2015-65445-C2-1-R) y la ayuda predoctoral BES-2013-064999 del Ministerio de Economía y Competitividad.

En el contexto de esta Tesis Doctoral, se realizaron dos estancias internacionales en dos universidades de reconocido prestigio internacional (University of Manchester y Nottingham Trent University), que permitieron el acceso a recursos de investigación y equipamiento que complementaron la etapa formativa y dieron lugar a líneas futuras de investigación, y optar a la mención de Doctorado Internacional del programa de Doctorado al que está adscrita esta tesis.

Los resultados obtenidos a lo largo del periodo de la realización de esta Tesis Doctoral han sido divulgados a través de publicaciones y comunicaciones científicas del ámbito de la corrosión, recubrimientos protectores y electroquímica, y son los siguientes:

Publicaciones indexadas en la Web of Science (WOS, SCI)

1. A.A. El Hadad, E. Peón, F.R. García-Galván, V. Barranco, J. Parra, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, "Biocompatibility and corrosion protection behaviour of hydroxyapatite sol-gel-derived coatings on Ti6Al4V alloy", *Materials*, 10 (2), 94 (2017), DOI: 10.3390/ma10020094
2. M.C. Delgado, F.R. García-Galván, I. Llorente, P. Pérez, P. Adeva, S. Feliu Jr., "Influence of aluminium enrichment in the near-surface region of commercial twin-roll cast AZ31 alloys on their corrosion

behavior", Corrosion Science, 123, 182-196 (2017), DOI: 10.1016/j.corsci.2017.04.027

3. S. Feliu Jr., F.R. García-Galván, I. Llorente, L. Diaz, J. Simancas, "Influence of hydrogen bubbles adhering to the exposed surface on the corrosion rate of magnesium alloys AZ31 and AZ61 in sodium chloride solution", Materials and Corrosion, 68 (6) 651-663 (2017), DOI: 10.1002/maco.201609233
4. E. Peón, A. El-Hadad, F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, "Controlled Rate Thermal Analysis (CRTA) as new method to control the specific surface of hydroxyapatite thin coatings", In "Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings", DOI: 10.5772/66468, Book edited by Nikolay N. Nikitenkov, Chap. 11, 193-212 (2017), Publisher: InTech, ISBN 978-953-51-3004-8, Print ISBN 978-953-51-3003-1, DOI: 10.5772/63326
5. M.C. Delgado, F.R. García-Galván, V. Barranco, S. Feliu Batlle, "A Measuring Approach to Assess the Corrosion Rate of Magnesium Alloys Using Electrochemical Impedance Spectroscopy", DOI: 10.5772/65018, In "Magnesium Alloys", Book edited by Mahmood Aliofkhazraei, Publisher: InTech. Chapter 5, pp 129-159 (2017), ISBN 978-953-51-2897-7, DOI: 10.5772/61904
6. L. Diaz, F.R. García-Galván, I. Llorente, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, S. Feliu Jr, "Effect of heat treatment of magnesium alloy substrates on corrosion resistance of a hybrid organic-inorganic sol-gel film", RSC Advances, 5, 105735-105746 (2015), DOI: 10.1039/C5RA16785J
7. A.A. El hadad, V. Barranco, A. Samaniego, I. Llorente, F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, S. Feliu Jr., "Influence of substrate composition on corrosion protection of sol-gel thin films on magnesium alloys in 0.6 M NaCl aqueous solution", Progress in Organic Coatings, 77 (11) 1642-1652 (2014), DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.05.026
8. R. Montoya, F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, "A cathodic delamination study of coatings with and without

mechanical defects”, Corrosion Science, 82, pp 432-436 (2014), DOI: 10.1016/j.corsci.2014.01.007

9. R. Montoya, F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, “Effect of conductivity and frequency on detection of heterogeneities in solid/liquid interfaces using local electrochemical impedance: Theoretical and experimental study”, Electrochemistry Communications, 15 (1), pp. 5-9 (2012), DOI: 10.1016/j.elecom.2011.11.011
10. F.R. García-Galván, N. Carmona, A. Jiménez-Morales, M. García-Heras, J.C. Galván, M.A. Villegas, “Silica sol-gel thin films doped with lanthanum (III) acetate and L-cysteine as surface pretreatments for active protection of AA2024-T3 Al-alloy: Electrochemical appraising” Journal of Alloys and Compounds (submitted on September, 2018).

F.R. García-Galván, A.A. El Hadad, G.J. Hickman, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, J. C. Galván, C.C. Perry, “Titania/Epoxy Sol-Gel Surface Pretreatments for the Corrosion Protection of AZ61 Magnesium Alloy” (in preparation)

A.A. El Hadad, F.R. García-Galván, G.J. Hickman, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, C.C. Perry, J. C. Galván, “Monolayer Organic-inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel on Ti6Al4V alloy: Electrochemical and in-vitro bioactivity evaluation” (in preparation)

Trabajos publicados en capítulos de libros y proceedings de congreso internacionales, sometidos al proceso de revisión por pares:

1. Sebastian Feliu Jr., Amir A. El hadad, Violeta Barranco, Irene Llorente, Federico R. García-Galván, Antonia Jiménez-Morales, Juan Carlos Galván, “Native Oxide Films on AZ31 and AZ61 Commercial Magnesium Alloys: Corrosion Behaviour Resistance, Effect on Conversion Coating Growth and Sol-gel Thin Film Formation”, in “New Trends in Alloy Development, Characterization and Applications”. Editor: Zaki Ahmad, Publisher: InTech, 2015 Pág. inicial: 97 Pág. final: 123, ISBN: 978-953-51-2171-8, DOI: 10.5772/60721, OPEN ACCESS.

2. Juan C. Galván, Federico R. García-Galván, Violeta Barranco, Antonia Jiménez-Morales, Sebastian Feliu Jr., "Waterborne sol-gel coatings doped with corrosion inhibitors for the protection of Mg-Al alloys", Proceedings of the 42nd Annual International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, New Orleans, Louisiana (USA). February 8 - 13, 2015, Chairmen: Robson F. Storey and James W. Rawlins, Editor: Melanie Heusser, PUBLISHER: University of Southern Mississippi, Dep. of Polymer Science, Published by Lulu Press Inc., 3101 Hillsborough St., Raleigh, NC 27607 (USA), CAS Source Index (CASSI) – American Chemical Society - CODEN: PIWCF4, ISBN: 1312840978, 9781312840973

Trabajos publicados en actas de congresos nacionales

1. F.R. García-Galván, J.C. Galván, A. Jiménez-Morales, "Recubrimientos híbridos órgano-inorgánicos de tipo sol-gel modificados con partículas deTiO₂", Actas del XII Congreso Nacional de Materiales, Alicante, 2012, ISBN: 978-84-695-3316-1
2. Rodrigo Montoya, Federico Rafael García-Galván, Antonia Jiménez-Morales, Juan Carlos Galván, "Efecto de la conductividad del electrólito y de la frecuencia de la onda aplicada sobre la detección de heterogeneidades en interfaces sólido/líquido, utilizando espectroscopía de impedancia electroquímica localizada", Actas del XII Congreso Nacional de Materiales, Alicante, 2012, ISBN: 978-84-695-3316-1

Comunicaciones presentadas en congresos y reuniones científicas

1. F.R. García-Galván, A.A. El hadad, A. Jiménez-Morales, E. Peón, J.C. Galván, "Nanocomposite thin films based on titanium and zirconium dioxides for biomedical applications: electrochemical evaluation and in vitro bioactivity", BIOMAT 2018, La Habana, Cuba 12-16 de marzo de 2018, <http://www.biomatcuba.com>, Oral presentation
2. F. R. García-Galván, L. Diaz, A. A. El hadad, V. Barranco, I. Llorente, A. Jiménez-Morales, S. Feliu Jr., J. C. Galvan, "Effect of Isothermal Oxidation and Sol-Gel Thin Film Formation on Corrosion Behaviour of

AZ31 and AZ61 Commercial Magnesium Alloys”, 231st ECS MEETING, New Orleans, LA (USA) May 28-June 1, 2017, ECS Meeting Abstracts, 15, 935-935 (2017), Editor: The Electrochemical Society. Publication date: 2017/4/15, <http://ma.ecsdl.org/content/MA2017-01/15/935.abstract>, Oral presentation

3. F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, G.J. Hickman, C.C. Perry, J.C. Galván, “Sol-Gel TiO₂ and ZrO₂-Nanocomposite Thin Films for Enhancing in Vitro Biocompatibility and Bio-Corrosion Resistance of Ti6Al4V Orthopaedic Implants”, 230th Meeting of The Electrochemical Society, Pacific RIM Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016, ECS Biannual Meetings, PRiME 2016: Honolulu, HI, USA Oct. 2-7, 2016, Meeting Abstracts, No: 14, pp: 1364-1364, Editor: The Electrochemical Society, Date: 2016/9/1, ECS Meet. Abstr. MA2016-02 1364, <http://ma.ecsdl.org/content/MA2016-02/14/1364.short>, Oral presentation
4. F.R. García-Galván, N. Carmona, A. Jiménez-Morales, M. García-Heras, J.C. Galván, M.A. Villegas, “Preparation, Characterization and Electrochemical Study of Lanthanum-Silica Sol-Gel Thin Films”, 230th Meeting of The Electrochemical Society - Pacific RIM Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016, ECS Biannual Meetings, PRiME 2016: Honolulu, HI, USA Oct. 2-7, 2016, ECS Meet. Abstr. MA2016-02 1363, <http://ma.ecsdl.org/content/MA2016-02/14/1363.short>, Oral presentation
5. A. Jiménez-Morales, A.A. El hadad, E. Peón, F.R. García-Galván, V. Barranco, J.C. Galván, “Study of the Biocompatibility and Corrosion Resistance of Hydroxyapatite Sol-Gel Thin Coatings on Ti6Al4V Alloy”, 230th Meeting of The Electrochemical Society - Pacific RIM Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016, ECS Biannual Meetings, PRiME 2016: Honolulu, HI, USA Oct. 2-7, 2016, ECS Meet. Abstr. MA2016-02 1365, <http://ma.ecsdl.org/content/MA2016-02/14/1365.short>, Oral presentation
6. F.R. García-Galván, A.A. El hadad, A. Jiménez-Morales, G.J. Hickman, C.C. Perry, J.C. Galván, “Protección de la aleación Ti6Al4V ELI

mediante recubrimientos sol-gel modificados con nanopartículas de TiO₂ y ZrO₂- para aplicaciones biomédicas”, XXXVII Reunión de Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ), Alicante, del 17 al 20 de julio de 2016, <https://web.ua.es/es/37gerseq/documentos/programas.pdf>

7. F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, S. Feliu Jr. J. C. Galván, “Non-VOC Water-Based Nanocomposite Sol-Gel Thin Films for Corrosion Protection of Commercial Magnesium Alloys”, 228th ECS Meeting (Electrochemical Society), October 11-15, 2015, Phoenix, Arizona (USA), Oral presentation
8. F.R. García-Galván, “Organo-inorganic coatings doped with ZrO₂ nanoparticles for the active protection of Ti6Al4V biomedical alloys”, Young Scientist Meeting Program - Current Challenges on Metals Science at CENIM, Madrid (Spain). 13 April, 2015, Oral presentation
9. F.R. García-Galván, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, S. Feliu Jr., J.C. Galván, “Waterborne sol-gel coatings doped with corrosion inhibitors for the protection of Mg-Al alloys”, The Forty-Second Annual International Waterborne (Environmentally Friendly Coating Technologies), Louisiana (USA). February 8 - 13, 2015, Oral presentation
10. F.R. García-Galván, L. Crespo, S. Barriuso, M.A. Montealegre, J.L. González-Carrasco, N. Vilaboa, J.C. Galván, “Thermal oxidation of the Ti6Al4V ELI Alloy by Laser Shock Peening: Implications on the corrosion behaviour and the response of bone-forming cells”, VI International Congress of Biomaterials (Biomat 2014), Havana (Cuba), 17-21 November 2014, Oral presentation
11. E. Peón, A.A. El hadad, F.R. García-Galván, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, “Corrosion protection behaviour and biocompatibility of nanocrystalline hydroxyapatite derived sol-gel films applied on titanium alloys”, VI International Congress of Biomaterials (Biomat 2014), Havana (Cuba), 17-21 November 2014, Oral presentation
12. S. Barriuso, F.R. García-Galván, J. L. González-Carrasco, M^a T. Larrea, J.C. Galván, “Tratamientos de oxidación térmica de Ti6Al4V ELI

mediante ondas de choque generadas por láser: implicaciones en el comportamiento a la corrosión in vitro”, XIII Congreso Nacional de Materiales, Barcelona, Spain, 2014, Oral presentation

13. R. Montoya, F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, “Advances in understanding the mechanisms of the cathodic delamination”, XIII Congreso Nacional de Materiales, Barcelona, Spain, 2014, Poster presentation
14. F.R. García-Galván, R. Montoya, A.A. El-hadad, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, “Zirconia-loaded hybrid sol-gel films as pretreatments for improving the barrier properties and bioactivity of Ti6Al4V”, XIII Congreso Nacional de Materiales Barcelona, Spain, 2014, Poster presentation
15. F.R. García-Galván, R. Montoya, A. Samaniego, D. Carbonell, A. Jiménez-Morales, S. Feliu Jr., J.C. Galván, “Técnicas electroquímicas avanzadas aplicadas al estudio de la protección de aleaciones de magnesio mediante recubrimientos sol-gel modificados con inhibidores de la corrosión”, XIII Congreso Nacional de Materiales, Barcelona, Spain 2014, Poster presentation
16. F.R. García-Galván, A.A. El hadad, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, “Titania-loaded hybrid sol-gel thin films as pretreatments for improving the barrier properties and bioactivity of Ti6Al4V alloy”, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT2013), Sevilla, Spain, 2013, Oral presentation
17. M. Puig, F. R. García-Galván, J. J. Gracenea, J. Suay, J. Gámez-Pérez, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, “ACET and EIS assessment of high performance powder coatings duplex systems”, International Workshop of "Application of Electrochemical Techniques to Organic Coatings (AETOC'2013), Emmetten, Switzerland, 2013, Oral presentation
18. M. Puig, F.R. García-Galván, J. Gamez-Perez, J.J Gracenea, A. Jimenez-Morales, J.C. Galvan, J. Suay, “New duplex systems based on the use of silanes and anticorrosive pigments of low environmental impact”, Eurocoat 2012, Barcelona, Spain, 2012, Oral presentation

19. A. Jiménez-Morales, F.R. García-Galván, D. Carbonell, D.R. Montoya, J.C. Galván, "Organic-inorganic sol-gel coatings modified with TiO₂ nanoparticles for corrosion protection of a powder metallurgical aluminum alloy", 222nd Meeting of ECS 2012, Hawaii, USA, 2012, Oral presentation
20. M. Puig, F.R. Garcia-Galvan, J. Gamez-Perez, J.J. Gracenea, A. Jimenez, J.C. Galvan, J. Suay, "Desarrollo de recubrimientos orgánicos para la protección anticorrosiva", VI Congreso de Jóvenes Investigadores en Polímeros 2012, Huelva, Spain, 2012, Oral presentation

ÍNDICE GENERAL

Resumen.....	27
Abstract.....	31
1. Introducción.....	35
2. Objetivos.....	89
3. Experimental: Materiales y Métodos.....	95
4. Aleaciones de Mg desnudas: películas de óxido nativo.....	111
5. Aleaciones de Mg desnudas: Enriquecimiento superficial en Al.....	141
6. Preparación y caracterización de los geles.....	179
7. Efecto del óxido nativo en la corrosión de las muestras recubiertas.....	225
8. Recubrimientos sol-gel modificados con inhibidores de la corrosión.....	257
9. Conclusiones.....	305
10. Líneas Futuras.....	315
Apéndice.....	323

Resumen

Los problemas derivados del cambio climático son cada vez más notables, por lo que es necesario el estudio y utilización de materiales ligeros que permitan una reducción de las emisiones de contaminantes de efecto invernadero. Es por ello que esta Tesis Doctoral se centra en el estudio de dos aleaciones comerciales de magnesio con gran interés ingenieril e industrial (AZ31 y AZ61), debido a su amplio abanico de aplicaciones (desde la industria automotriz y la aeronáutica hasta la ingeniería biomédica). Estas aleaciones, pese a presentar unas buenas propiedades mecánicas, no cuentan con una buena resistencia a la corrosión en medios acuosos salinos, por lo que uno de los mayores esfuerzos de la investigación se dirige actualmente hacia el desarrollo de recubrimientos que permitan mejorar su comportamiento frente a la corrosión.

En los primeros capítulos de la presente Tesis Doctoral se ha estudiado la influencia que ejercen las películas de óxido nativo de las aleaciones de magnesio en el comportamiento frente a la corrosión. De esta forma, se ha analizado la relación entre el espesor de las capas de óxido formadas espontáneamente en las superficies metálicas de Mg y la composición de las aleaciones, la homogeneidad y uniformidad de las películas superficiales. También, se ha estudiado la resistencia frente a la corrosión de estas aleaciones cuando se encuentran inmersas en un medio agresivo (disoluciones acuosas de NaCl). Así mismo, se han analizado los cambios producidos en el comportamiento electroquímico por diferentes tratamientos de oxidación isotérmica en las muestras.

Debido a anomalías observadas en determinados ensayos de resistencia a la corrosión en las muestras de la aleación AZ31, se procedió a realizar un estudio superficial de estas muestras. Se pudo observar un enriquecimiento singular en Al en las zonas próximas a la superficie debido a los tratamientos térmicos sufridos por la aleación durante su proceso de fabricación. Este enriquecimiento en Al desembocó en unos excelentes comportamientos frente a la corrosión.

En las siguientes etapas de la investigación el esfuerzo se dirigió hacia el diseño y la preparación de nuevos recubrimientos sol-gel de naturaleza híbrida órgano-inorgánica para la protección anticorrosiva de las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61. Como precursores de la componente orgánica de

la red de los organopolisiloxanos de los recubrimientos sol-gel se han utilizado diferentes silanos organofuncionales, principalmente γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) y γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS). El precursor seleccionado para formar parte de la componente inorgánica de la red ha sido el tetrametil ortosilicato (TMOS).

Los recubrimientos sol-gel resultantes se estudiaron aplicando diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica para conocer el entorno químico dentro de las redes híbridas y verificar la correcta formación de las redes polisiloxánicas. Se estudió la estabilidad térmica de las diferentes formulaciones preparadas, además del efecto del dopaje de estos recubrimientos con diferentes inhibidores de la corrosión y nanopartículas, mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG/ATD), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear de Si y C (^{29}Si -RMN y ^{13}C -RMN).

Posteriormente, se analizó el efecto del recubrimiento de las muestras utilizando los geles híbridos orgánico-inorgánicos anteriormente mencionados. Estos recubrimientos sol-gel se aplicaron mediante técnicas de inmersión (*dip-coating*) sobre muestras pulidas de las aleaciones de magnesio, para determinar la influencia de las condiciones superficiales en el comportamiento frente a la corrosión durante la inmersión en soluciones acuosas salinas. Los resultados mostraron que los recubrimientos obtenidos sobre las aleaciones AZ61 fueron mucho más perfectos y uniformes que sobre las muestras de la aleación AZ31. Este efecto, probablemente fuera debido a la inhibición del ataque del magnesio causada por la película de óxido nativo presente en la superficie de las muestras AZ61.

En el último capítulo de esta Tesis Doctoral, se ha estudiado el efecto de la modificación de las formulaciones sol-gel mediante la adición de inhibidores de la corrosión ecológicamente aceptables, la cisteína (L-Cys) y el benzotriazol (BTA), así como de nanopartículas de zirconia. Además, se añadieron agentes entrecruzantes como la hexametoximetilmelamina (HMMM) en presencia de catalizadores ácidos, como el ácido p-toluensulfónico (p-TSA), que facilitaran la reacción de reticulación de la red órgano-silícica. La idea era evaluar la posible mejora de las propiedades protectoras de los recubrimientos sol-gel formulados, producida tras la adición de estos agentes en la red del órgano-polisiloxano. Con este propósito, se aplicó espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Así

mismo, se aplicó espectroscopía de impedancia electroquímica localizada (LEIS) para evaluar la evolución de los mapas de impedancia generados durante tiempos de inmersión variables en soluciones acuosas diluidas de NaCl. En estos experimentos se provocó un defecto artificial con una punta de diamante sobre los recubrimientos sol-gel. Los resultados obtenidos mostraron que las películas formuladas con HMMM presentaban buenas propiedades de protección pasiva frente a la corrosión, con un buen efecto barrera. En contraposición, las formulaciones dopadas con ciertas cantidades de los inhibidores L-Cys y BTA confirieron a los recubrimientos sol-gel propiedades auto-reparantes y de protección activa contra la corrosión, lo que convierte a estos sistemas en una alternativa de remplazo razonable a los pretratamientos convencionales de conversión química basados en el uso de cromo hexavalente o de fosfatos.

Abstract

The problems arising from climate change are becoming more noticeable, so it is necessary to study and use lightweight materials that allow a reduction of greenhouse gas emissions. That is why this Doctoral Thesis focuses on the study of two commercial magnesium alloys with great engineering and industrial interest (AZ31 and AZ61), due to its wide range of applications (from the automotive industry and aeronautics to biomedical engineering). These alloys, despite having good mechanical properties, do not present a good behavior, in terms of corrosion resistance, when immersed in saline aqueous media. Due to this behavior, one of the major efforts of this research is currently directed towards the development of coatings to improve their performance against to corrosion.

In the first chapters of this PhD Thesis the influence of the native oxide films on magnesium alloys on the behavior against corrosion has been studied. In this way, the relationship between the thickness of the oxide layers formed spontaneously on the metallic surfaces of Mg and the composition of the alloys, the homogeneity and uniformity of the surface films has been analyzed. Also, the corrosion resistance of these alloys has been studied when they are immersed in an aggressive medium (aqueous solutions of NaCl). Likewise, the changes produced in the electrochemical behavior by different treatments of isothermal oxidation in the samples have been also analyzed.

Due to anomalies observed in the AZ31 alloy samples in certain tests of corrosion resistance, a study of the surface of these samples was carried out. An enrichment in Al could be observed in the areas close to the surface due to the thermal treatments underwent by the alloys during its manufacturing process. This enrichment in Al resulted in excellent behaviors against corrosion.

In the following stages of the research the effort was directed to the design and preparation of new anticorrosive and protective sol-gel coatings of hybrid organic-inorganic nature for AZ31 and AZ61 magnesium alloys. As precursors of the organic fraction of the organopolysiloxane network of the sol-gel coatings, different organofunctional silanes have been used, mainly γ -glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS) and γ -methacryloxypropyl

trimethoxysilane (MAPTMS). The precursor selected to form part of the inorganic fraction of the network has been tetramethyl orthosilicate (TMOS).

The resulting sol-gel coatings were studied using different physicochemical characterization techniques to know the chemical environment within the hybrid networks. The thermal stability of the different prepared formulations was studied, as well as the effect of the doping of these coatings with different inhibitors of corrosion and nanoparticles, by thermogravimetry and differential thermal analysis (TG/ATD), infrared spectroscopy by Fourier transform (FTIR) and Nuclear magnetic resonance of Si and C (^{29}Si -NMR and ^{13}C -NMR).

Subsequently, the effect of the coating of the Mg samples with the aforementioned organic-inorganic hybrid gels was analyzed. These sol-gel coatings were applied by means of dip-coating techniques on polished samples of the Mg alloys to determine the influence of the surface conditions on the behavior against corrosion during the immersion in saline aqueous solutions. The results showed that the coatings obtained on the AZ61 alloys were much more perfect and uniform than the ones applied on the samples of the AZ31 alloy. This effect was probably due to the inhibition of the magnesium attack caused by the native oxide film present on the surface of the AZ61 samples.

In the last chapter of this PhD Thesis, the effect of the modification by the addition of ecologically acceptable corrosion inhibitors, cysteine (L-Cys) and benzotriazole (BTA), as well as of nanoparticles of zirconia, on the sol-gel formulations has been studied. In addition, crosslinking agents such as hexametoxymethylmelamine (HMMM) were added in the presence of acid catalysts, such as p-toluenesulfonic acid (p-TSA), which promoted the crosslinking reaction of the organo-silica network. The idea was to evaluate the possible improvement of the protective properties of the formulated sol-gel coatings doped with those compounds. For this purpose, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was applied. Likewise, local electrochemical impedance spectroscopy (LEIS) was also applied to evaluate the evolution of the impedance maps generated during variable immersion times in diluted NaCl solutions. In these experiments an artificial defect, made with a diamond tip, is performed on the sol-gel coatings. The results obtained showed that the films formulated with HMMM had good passive protection properties against corrosion, with a good barrier effect. In contrast,

formulations doped with certain amounts of the L-Cys and BTA inhibitors gave the sol-gel coatings self-repairing properties and active protection against corrosion, which makes these systems an alternative of reasonable replacement to the conventional pretreatments of chemical conversion based on the use of hexavalent chromium or phosphates.

Capítulo 1

Introducción

1.1 EL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES.....	37
1.2 LA CORROSIÓN DEL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES	41
1.2.1 Tendencia termodinámica a la corrosión	42
1.3 RECUBRIMIENTOS SOL-GEL	47
1.3.1 Perspectiva histórica	48
1.3.2 Conceptos básicos sobre el proceso sol-gel	48
1.3.3 Clasificación de los materiales híbridos:	51
1.4 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DEL MAGNESIO Y SUS ALEACIONES.....	56
1.4.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	57
1.4.2 Doble capa electroquímica y resistencia de transferencia de carga ion/electrón.....	62
1.4.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica localizada (LEIS)	68
1.5 BIBLIOGRAFÍA.....	74

1.1 El magnesio y sus aleaciones

El magnesio es un elemento abundante, concretamente el octavo elemento más abundante del planeta. En la Tabla 1 se muestran sus propiedades generales, algunas de las cuales son de gran interés tecnológico. Las principales menas de las que se puede extraer este metal son la magnesita (MgCO_3) y los carbonatos de dolomita ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), aunque la mayor fuente de magnesio es el agua de mar, donde se encuentra en forma de cloruros (0,13% Mg) [1].

Tabla 1. Propiedades generales del magnesio puro [2]

Radio atómico	1,5 Å
Densidad (25 °C)	1,738 g cm ⁻³
Módulo de Young	45 GPa
Tensión de rotura	80-180 MPa
Deformación a rotura	1-12%
Resistencia a tracción (extruido)	165-205 MPa
Resistencia a tracción (laminado)	180-220 MPa
Potencial normal de reducción	-2,37 V _{SHE}
Temperatura de fusión	650 °C
Temperatura de ebullición	1090 °C
Presión de vapor (20 °C)	189 kPa

La producción industrial de magnesio se inició en 1886 con una capacidad de 10 ton/año y desde entonces, esta capacidad no ha cesado de aumentar. Veintiocho años después, en 1914, la capacidad era de 350 ton/año y se elevaría hasta las 3.000 ton/año con el inicio de la I Guerra Mundial. Tras la finalización de la guerra se volvió a la producción de 350 ton/año para volver a aumentar la producción, de forma espectacular, hasta las 320.000 ton/año con la II Guerra Mundial. Al acabar el nuevo conflicto armado, el consumo y su producción cayeron de forma drástica de nuevo, como sucedió tras la finalización de la I Guerra Mundial, aunque desde mediados del siglo XX su consumo y aplicación no ha parado de crecer. Hoy en día, debido a los innegables problemas derivados del calentamiento global y una mayor conciencia medioambiental, es necesario buscar soluciones a problemas cotidianos investigando, utilizando y mejorando materiales ligeros que permitan rebajar la emisión de gases contaminantes. La utilización de aleaciones de magnesio en diferentes componentes de automóviles (cajas de cambios, llantas, asientos, etc.) permite reducir el consumo de combustible, reduciendo las emisiones y aumentando la eficacia del transporte. Se puede

llegar a reducir hasta 100 kg de gases emitidos a lo largo de la vida útil de un vehículo por cada 10 kg de acero sustituidos por 4 kg de magnesio [2]. Uno de los aspectos atractivos del magnesio y sus aleaciones es su reciclabilidad, siendo posible recuperar más del 50% de la aleación primaria consumiendo únicamente un 3% de la energía utilizada en su producción mediante electrólisis [3]. Por este motivo la producción mundial de magnesio pasó de 284.000 ton en el año 2000 a 808.000 ton en 2008 y 910.000 ton en 2013. La demanda ha aumentado de manera constante en estos últimos años, aunque ha sufrido un pequeño descenso en el año 2009 debido a la crisis mundial vivida. En la actualidad más de un 35% del magnesio producido se destina a aleaciones con fines estructurales [4].

En la Figura 1 puede observarse que España ocupa un lugar importante entre los mayores productores de magnesita en el mundo. Con relación a la demanda del magnesio, la Figura 2 muestra que la evolución de la producción primaria de Mg en el Mundo desde 2010 hasta 2017 ha sido creciente.

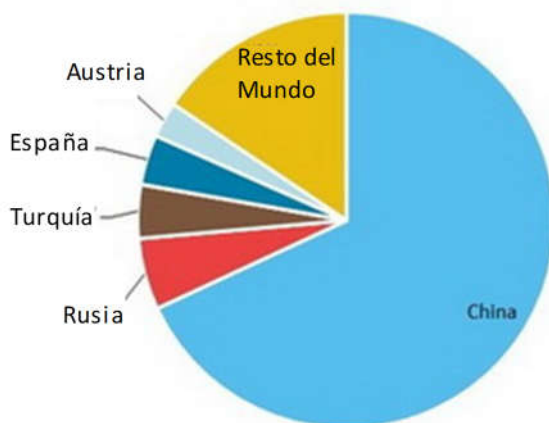


Figura 1. Producción minera de magnesita en el mundo [5]

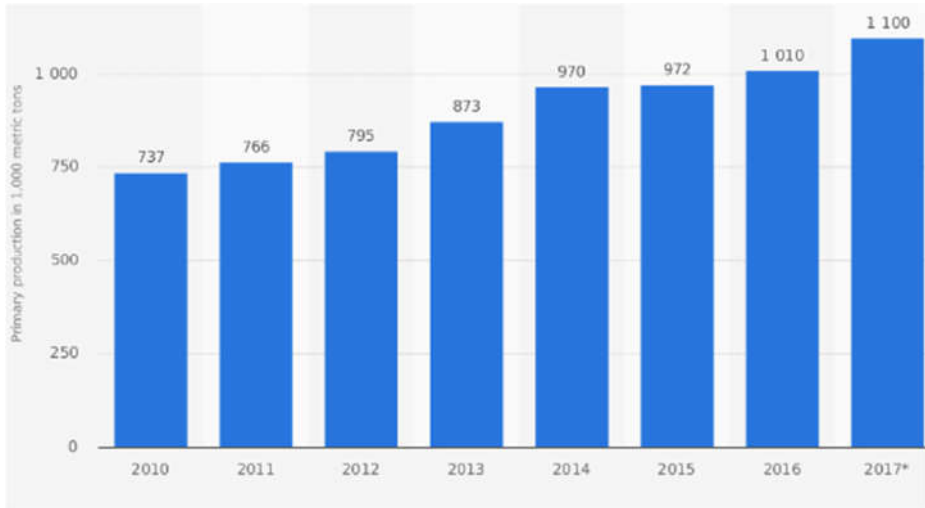


Figura 2. Producción primaria de magnesio en el mundo en el periodo comprendido entre 2010 y 2017 [6]

En 1921 Dow Chemical fabricó por primera vez pistones de magnesio que serían utilizados en la carrera de Indianapolis 500. El concepto fue que la reducción de peso en los pistones utilizados necesitaría una menor potencia para operar, por lo que el motor iría más rápido. La inclusión de estas piezas fue un rotundo éxito, (Tommy Milton ganó la carrera con un coche que llevaba estos pistones, Figura 3) pasándose a denominar “pistones de carreras”. Pese a las bondades ofrecidas por la reducción de peso, los problemas derivados de su baja resistencia frente a la corrosión provocaron que uso no se extendiera demasiado [7]. Hoy en día, debido al avance y a las mejoras en el rendimiento y la disminución de emisiones de gases de efecto invernadero, es posible encontrar piezas de aleaciones de magnesio en sistemas de potencia, chasis y diferentes zonas del automóvil [8].

Debido a la baja temperatura de inflamación del magnesio, las restricciones legislativas en el uso aeronáutico hacen que su utilización no sea tan mayoritaria como es esperable, aunque las aleaciones de magnesio son comúnmente utilizadas en las cajas de cambio de helicópteros y otros componentes no estructurales [8], [9].

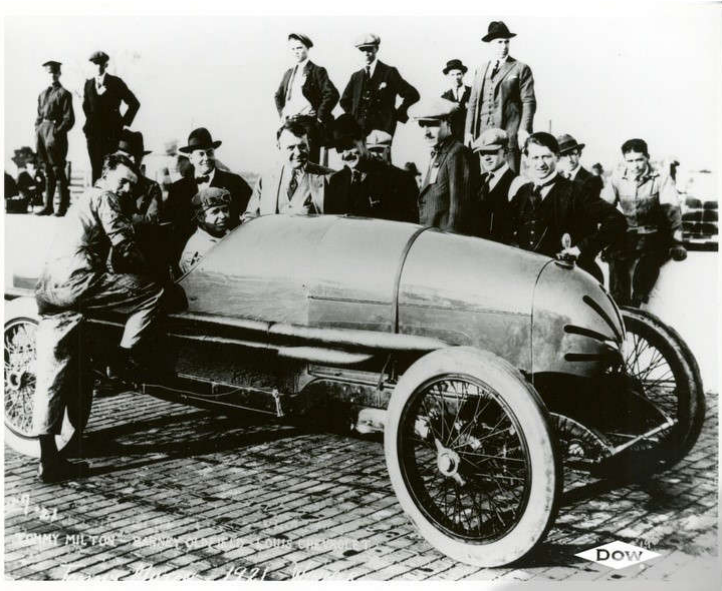


Figura 3. Tommy Milton, en el coche ganador de la Indianapolis 500 de 1921 que utilizaba los pistones de magnesio fabricados por Dowmetal [10]

El magnesio presenta ciertas limitaciones mecánicas para su utilización directa en determinadas aplicaciones ingenieriles, por lo que muchas veces es necesario alearlo con otros metales. Es posible distinguir entre dos grupos diferentes de aleaciones, aquellas que cuentan con el aluminio como elemento aleante principal (con proporciones que varían de un 2 a un 10%) y aquellas que cuentan con otro tipo de aleantes (plata, zirconio, tierras raras, etc.). Las aleaciones de magnesio-aluminio presentan unas buenas propiedades mecánicas a temperaturas bajas (menores de 120 °C) y son económicas, mientras que el segundo grupo ofrece buenas propiedades mecánicas a temperaturas elevadas y son más costosas. Las aleaciones de magnesio presentan una serie de propiedades ventajosas como una alta estabilidad dimensional, baja densidad, alta resistencia, elevada conductividad térmica, buena capacidad de amortiguación, colabilidad y maquinabilidad, además de ser fácilmente reciclables. Esta acumulación de propiedades está provocando que estas aleaciones comiencen a sustituir a las aleaciones base hierro y aleaciones de aluminio en aplicaciones donde la reducción de peso y la reducción de las fuerzas inerciales sean de gran importancia [11]–[13].

En el desarrollo de esta Tesis Doctoral se ha trabajado con aleaciones de magnesio de la serie AZ, las cuales contienen Mg-Al-Zn. Estas aleaciones exhiben una buena combinación de resistencia a la corrosión, resistencia mecánica y ductilidad, así como un bajo coste. El Zn otorga a estas aleaciones una mayor resistencia mecánica, por lo que amplía el campo de aplicación de estos materiales respecto a las aleaciones de Mg-Al, aunque, como se ha comentado antes, las temperaturas máximas de uso no deben superar los 110-120 °C debido a problemas de fluencia [14].

La adición de aluminio se utiliza para aumentar la resistencia mecánica y su moldeabilidad además de otorgar efectos beneficiosos en la resistencia a la corrosión. La resistencia a la corrosión aumenta de forma significativa en aleaciones de magnesio que contienen más de un 4% de Al debido a la influencia en la película pasiva MgO [15]–[17].

Mediante la adición de Zn se logra un aumento en la resistencia a la corrosión debido a la mayor tolerancia a impurezas como Fe, Cu y Al en las aleaciones Mg-Al, además de una disminución en el tamaño de grano y un aumento en la plasticidad y en la resistencia a la tracción de las aleaciones [18].

Las aleaciones de la serie AZ presentan una capa superficial formada por MgO y Mg(OH)_2 . Esta capa actúa como protección frente al medio en presencia de aire, pero es inestable en medios acuosos [19]. La forma más obvia de evitar este problema y evitar la corrosión consiste en contar con una barrera física que separe la superficie metálica del medio agresivo, y esto se puede lograr mediante la deposición de una capa de recubrimiento en la superficie. Los recubrimientos pueden actuar como una barrera física entre el metal y el medio en el que se encuentra [20], [21].

1.2 La Corrosión del magnesio y sus aleaciones

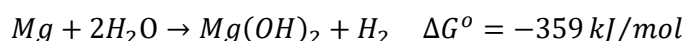
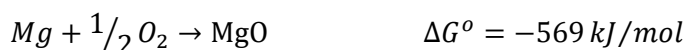
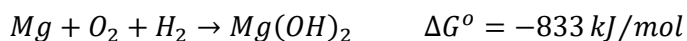
La corrosión es un problema generalizado a nivel mundial y tiene un gran peso económico en todas las economías, siendo uno de los principales motivos por los que se generan pérdidas materiales y de energía. Se estima que 1/5 de la pérdida de energía global es debida a la corrosión [22], y que los costes económicos de este problema representan entre el 3 y 5% del PIB de los países industrializados [23], [24], siendo el impacto económico en los Estados Unidos superior a los 100.000.000.000 \$/año [25]. En España, según datos del PIB del FMI, esto se tradujo en unas pérdidas anuales situadas

entre 42.000-62.000 millones de euros en el año 2014. Estos costes incluyen la aplicación de recubrimientos protectores (pinturas, tratamientos superficiales, etc.), inspección y reparación de superficies y estructuras y la gestión de materiales desechados peligrosos [20]. La investigación en el tratamiento y prevención de este problema supone un ahorro de hasta el 25% de esos costes.

La corrosión juega un papel determinante a la hora de definir una aplicación exitosa. Actualmente se estudia la corrosión en tecnologías que están en desarrollo o se han implantado recientemente, como la captura de CO₂, las pilas de combustible, la energías renovables, energía nuclear, construcción de estructuras ligeras para el transporte, líquidos iónicos y tecnologías médicas, por lo que este campo necesita ser convenientemente investigado [26].

1.2.1 Tendencia termodinámica a la corrosión

El magnesio es un metal termodinámicamente muy activo. Los cambios de la energía libre de Gibbs estándar (ΔG^0) para las siguientes reacciones de oxidación del Mg son bastante negativos [27]:



Por este motivo, tanto el magnesio como sus aleaciones se caracterizan por tener una elevada reactividad, por lo que no tienen una resistencia frente a la corrosión satisfactoria. Esta limitación lastra su uso como material estructural [18], [28], [29]. La alta reactividad se ve reflejada también en su bajo potencial estándar de reducción con respecto al electrodo del hidrógeno ($-2,38 \text{ V vs } V_{\text{SHE}}$) [29], el más bajo de todos los metales con interés tecnológico (Tabla 2). Siguiendo la serie de potenciales de reducción estándar, la mayoría de los metales y aleaciones presentan un comportamiento catódico respecto al magnesio. Aprovechando esta

singularidad, el magnesio se ha utilizado ampliamente como ánodo de sacrificio [26].

Tabla 2. Serie electroquímica de los elementos más representativos

Semireacción de reducción	$E^{\circ} (V_{SHE})$
$Li^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Li (s)$	-3,05
$Na^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Na (s)$	-2,71
$Mg^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Mg (s)$	-2,38
$Be^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Be (s)$	-1,85
$Al^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightarrow Al (s)$	-1,68
$Ti^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Ti (s)$	-1,63
$Ti^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightarrow Ti (s)$	-1,21
$Mn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Mn (s)$	-1,18
$Zn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Zn (s)$	-0,76
$Cr^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightarrow Cr (s)$	-0,74
$Fe^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Fe (s)$	-0,44
$Ni^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Ni (s)$	-0,25
$Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag (s)$	0,8
$Hg^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Hg(l)$	0,85
$Au^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightarrow Au(s)$	1,52
$Au^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Au(s)$	1,83

Si bien el potencial de reducción del magnesio tiene un valor de $-2,38 V_{SHE}$, en soluciones acuosas su potencial de corrosión es más noble, alcanzando un valor de aproximadamente $-1,5 V_{SHE}$ [29]. Esto es debido a la formación de capas de MgO y $Mg(OH)_2$ parcialmente protectoras que elevan este potencial. Estas capas aparecen como una mezcla de $MgO/ Mg(OH)_2$ en forma de mono-capa [30], [31], una monocapa de $MgOx(OH)y nH_2O$ [32] o una bicapa formada por una capa interna de MgO y una capa externa de $Mg(OH)_2$ [33]. Respecto a su composición, se ha propuesto que inicialmente se forma una película de MgO que posteriormente se hidrata formando $Mg(OH)_2$ [34], [35].

La estabilidad del Mg en una solución acuosa se puede resumir en el diagrama de E-pH de la Figura 4, que es una combinación de los diagramas Pourbaix y de E-pH publicados por Avedesian y Baker, Perrault, Song y Pourbaix [36]–[39].

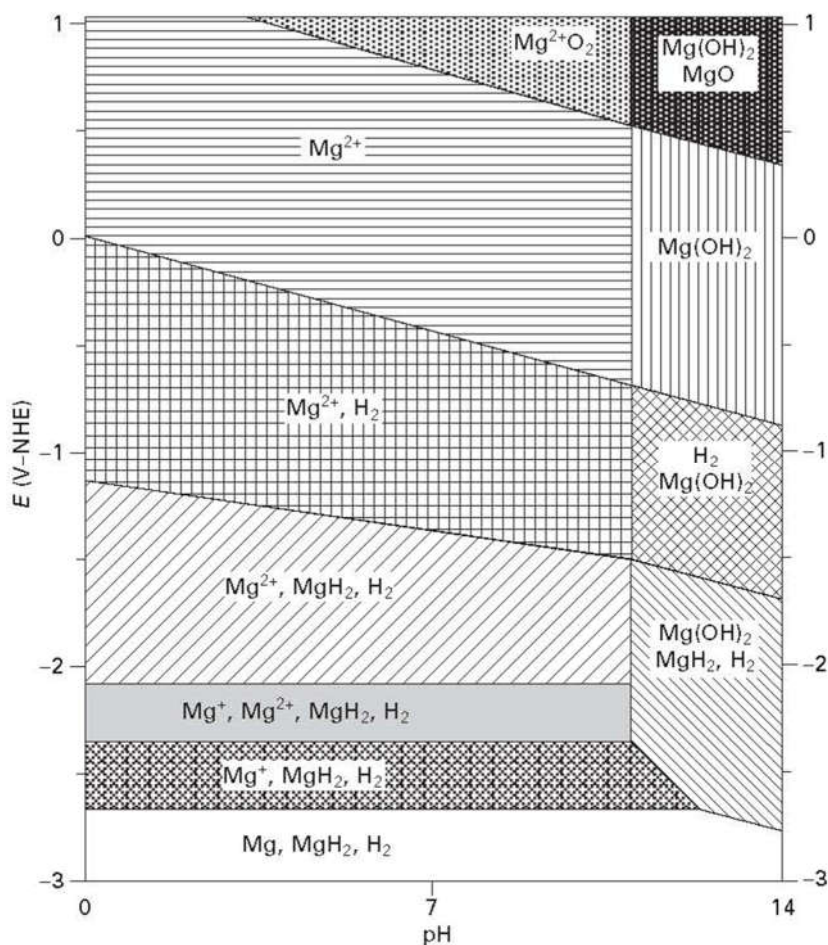
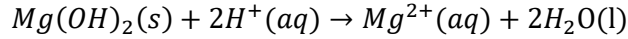


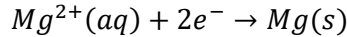
Figura 4. Diagrama E-pH con posibles sustancias estables en un sistema electroquímico Mg-H₂O

Las líneas de conversión de especies que separan las regiones predominantes están definidas por ecuaciones algebraicas que pueden derivarse de consideraciones fundamentales [40]. Hay tres líneas de conversión de especies en los diagramas E-pH: $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})/\text{Mg}(\text{s})$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Mg}(\text{s})$. Las reacciones químicas para las conversiones de especies en el diagrama de E-pH del Mg son:

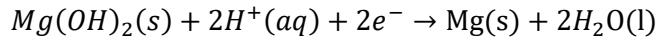
- $Mg(OH)_{2(s)}/Mg^{2+}_{(aq)}$



- $Mg^{2+}_{(aq)}/Mg_{(s)}$



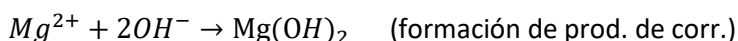
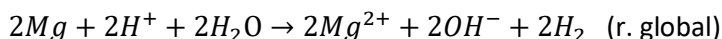
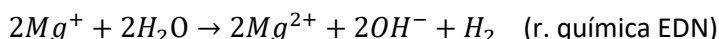
- $Mg(OH)_{2(s)}/Mg_{(s)}$



Las consideraciones sobre la tendencia termodinámica a la corrosión del magnesio son muy importantes. No obstante, las técnicas electroquímicas de impedancia global y localizada (EIS y LEIS), que se han empleado en el presente estudio, proporcionan, sobre todo, información cinética. Analizando la forma de los diagramas de impedancia de la EIS y de los mapas de impedancia obtenidos con la LEIS, también se puede obtener información muy valiosa sobre los mecanismos de las reacciones electroquímicas que tienen lugar y de la reacción que, en cada caso, controla el proceso global de la corrosión de las aleaciones de magnesio objeto de estudio. Es interesante, por tanto, revisar en este punto las reacciones que consideran otros autores en este tipo de estudios, cuando aplican las mismas técnicas electroquímicas.

En este sentido, Song et al. [41] han señalado que la fase de matriz α en las aleaciones de magnesio AZ tiene el mismo mecanismo de corrosión que el magnesio puro. Partiendo de estas consideraciones, es interesante comprender mejor los mecanismos de corrosión del magnesio puro. La disolución anódica del magnesio se caracteriza por un fenómeno anómalo llamado "efecto de diferencia negativa (EDN)". Se ha comprobado experimentalmente que, cuando aumenta la sobretensión anódica, la reacción de evolución del hidrógeno producido en el cátodo aumenta inesperadamente [42]. Para interpretar este resultado Song et al. [43] propusieron un mecanismo para la EDN, según el cual, la formación de una

capa parcialmente protectora de $Mg(OH)_2$ juega un papel importante en el comportamiento frente a la corrosión del magnesio. Así, consideraron las ecuaciones siguientes para discutir el efecto de EDN:



En la actualidad coexisten dos metodologías diferentes para reducir el progreso de la corrosión de las aleaciones de Mg. La adición de elementos aleantes, como Al, Zn e incluso As [28] en la matriz del Mg. Este método puede producir cambios favorables en la microestructura del metal base o del tamaño de grano y puede provocar restricciones cinéticas, que mitiguen el avance de la corrosión. En contraposición, el segundo método consiste en la aplicación de revestimientos estables e inertes sobre la superficie de las aleaciones de Mg. Con este enfoque, en lugar de tratar de cambiar las propiedades del material base, lo que se pretende es alterar las propiedades de la superficie. Resulta ser ésta una de las formas más efectivas de prevenir la corrosión, con la que se consigue separar la superficie metálica del medio corrosivo en el que va a estar expuesto el metal, mediante la interposición de películas protectoras o recubrimientos que actúan como una barrera física. Bajo esta premisa, se han desarrollado diversas estrategias, dirigidas hacia la prevención de la corrosión del magnesio y sus aleaciones, cuando se encuentran en condiciones de servicio. Entre estas técnicas, son destacables las siguientes: plaquado electroquímico, anodizado, recubrimientos de pulverización térmica, depósito químico en fase de vapor, aleado superficial por láser, recubrimientos orgánicos, tratamientos de conversión química y, finalmente, los recubrimientos sol-gel [44]–[50].

1.3 Recubrimientos sol-gel

Los recubrimientos sol-gel son una alternativa razonable a los tratamientos de conversión química convencionales de cromatado o de fosfatado. Estos tratamientos de conversión, ampliamente utilizados en la industria como un paso previo a la aplicación de recubrimientos orgánicos, aumentan de manera significativa la adhesión interfacial mediante el aumento de la energía libre de la superficie, la rugosidad superficial y cambios en la física y la química de la superficie [51], [52]. Pese a esta amplia utilización, los tratamientos convencionales de fosfatado presentan microgrietas y porosidad y las especies de cromo hexavalente presentes en los tratamientos de cromatado pueden ser carcinógenas y provocar daños en el ADN [53], [54]. Las limitaciones que se están imponiendo a nivel mundial en el uso de estos pretratamientos, por tanto, obliga a encontrar alternativas que no sean tóxicas y que sean amigables con el medio ambiente. En la Figura 5 se muestra, a modo de ejemplo, un esquema de un sistema de pintura, constituido por una capa de conversión química, una imprimación y una pintura de acabado.

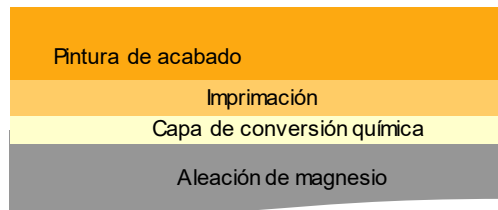


Figura 5. Esquema de un sistema de pintura convencional, aplicado sobre una aleación de magnesio

El proceso sol-gel pertenece a los métodos de "química húmeda" o de "química dulce", que representan una ruta de síntesis a partir de una solución, con la que es posible la preparación de óxidos en condiciones suaves. Este proceso constituye una alternativa a los pretratamientos de conversión química convencionales, anteriormente comentados. Mediante este método, es posible obtener recubrimientos de alta pureza evitando subproductos corrosivos. Además, se alcanza un buen control en la estructura del producto y es fácil incorporar compuestos inorgánicos en redes orgánicas o viceversa [55]. Las formulaciones híbridas utilizando alcoxisilanos orgánicos e inorgánicos son de gran interés ya que combinan las características y propiedades de ambos compuestos [55]. Se ha demostrado que el método sol-gel puede ser un camino eficaz para la

protección contra la corrosión de superficies metálicas, incluyendo las de magnesio [56].

1.3.1 Perspectiva histórica

La primera publicación en la que se describió el proceso sol-gel se le atribuye a un científico francés llamado J. Ebelmen, que en 1846 descubrió que, cuando el tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizaba en condiciones ácidas, se formaba una sustancia similar al vidrio, SiO_2 [57]. En 1864, los estudios sobre la estructura de geles inorgánicos, realizados por T. Graham, respaldaron la teoría de que un gel consistía en una red sólida con porosidad continua [58]. Esta teoría fue ampliamente aceptada en la década de 1930, principalmente debido al trabajo realizado por Hurd [59]. Sin embargo, los conceptos modernos de la ciencia y tecnología sol-gel no se desarrollaron hasta que llegamos a las últimas décadas del siglo XX. A mediados de la década de los 80, O. Lev y col. inician una serie de trabajos, con los que demuestran que se pueden atrapar moléculas orgánicas en una red porosa, dopando simplemente un sol, antes de que se inicie el proceso de gelificación y que la molécula retenida presentaba las mismas propiedades que cuando estaba libre en una solución [60]. Gracias a este importante avance, la tecnología sol-gel comenzó a ser atractiva para la comunidad científica especializada en Electroquímica [61]–[64], pero el atrapamiento de moléculas orgánicas en redes silícicas u órgano-silícicas no acaparó el interés de los expertos en corrosión hasta entrado el siglo XXI, cuando comenzaron a comprender que cuando se introducían ciertos inhibidores de la corrosión en recubrimientos de superficies metálicas, basados en redes órgano-silícicas, presentaban un comportamiento similar al que ya se había descrito con otros compuestos que eran populares en otras áreas del conocimiento en las que se había implantado el proceso sol-gel: colorantes, enzimas y agentes ionóforos en sensores ópticos, biosensores y electrodos ionoselectivos (sensores electroquímicos), dispositivos y cápsulas capacitados para la liberación lenta y controlada de pesticidas, herbicidas y fármacos, etc. [65]–[68].

1.3.2 Conceptos básicos sobre el proceso sol-gel

El término sol-gel es una abreviación de las palabras “solución-gelificación”. Teniendo en cuenta este concepto, se puede definir el método sol-gel como un proceso en el que una solución monofásica compuesta por varios componentes miscibles (sol) evoluciona a un sistema bifásico en el que los

poros de los sólidos están embebidos con líquido (gel), siendo esta una transformación irreversible [69]. Se consideran soles a aquellas soluciones que tienen dispersiones de partículas coloidales con diámetros comprendidos entre 20 y 2.000 Å. Por otra parte, cuando aumenta suficientemente la viscosidad de un sol, se dice que se ha pasado por una etapa de transición, transformándose en un gel, normalmente, a través de la pérdida parcial de la fase líquida. Así, se define el gel como una red rígida, interconectada mediante poros de tamaño submicrométrico, con cadenas poliméricas con longitudes medias mayores de 1 μm . La definición de gel es amplia e incluye diversas sustancias que es posible clasificar en cuatro grupos [35]:

1. Estructuras laminares ordenadas.
2. Redes poliméricas covalentes completamente desordenadas.
3. Redes poliméricas formadas a partir de agregados físicos predominantemente desordenados.
4. Estructuras particularmente desordenadas.

El proceso sol-gel es un método complejo. Teniendo en cuenta el papel clave de las reacciones sol-gel en la preparación de materiales híbridos órgano-inorgánicos, es difícil comprender su preparación sin un conocimiento básico del proceso sol-gel [70]. Este proceso incluye varias etapas: 1) hidrólisis y condensación de los reactivos precursores, 2) gelificación, 3) envejecimiento del gel, 4) secado, 5) deshidratación o estabilización química y, por último 6) densificación. En la Figura 6 se esquematizan las etapas sucesivas que constituyen el proceso completo [71], [72]. Conviene indicar que, en algunos casos, como en el tema que nos ocupa, relacionado con la síntesis y preparación de recubrimientos órgano-inorgánicos a bajas temperaturas, se puede prescindir de alguna de estas etapas, como es, por ejemplo, la etapa de fundido a altas temperaturas, para la obtención de vidrios o incluso de cerámicos, cuando se somete el gel a tratamientos térmicos de sinterización adecuados.

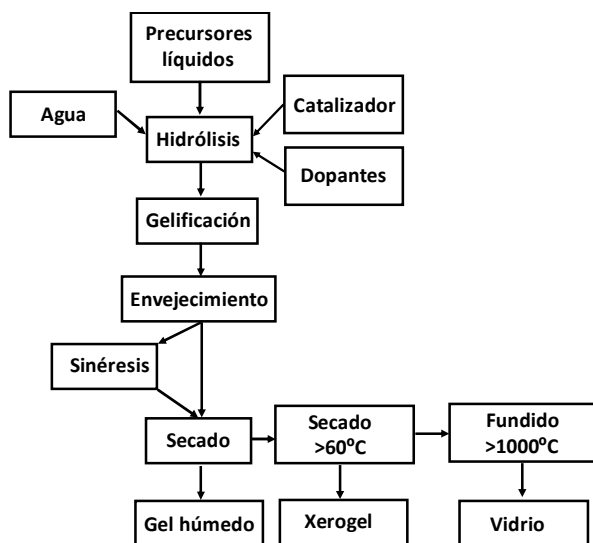


Figura 6. Representación esquemática del proceso sol-gel

La policondensación de alcóxidos metálicos es un proceso análogo a la polimerización orgánica, y puede estudiarse siguiendo la evolución de las reacciones de hidrólisis y condensación (Figura 7). La hidrólisis en un disolvente orgánico del grupo alcóxido del precursor molecular introduce un grupo hidroxilo reactivo sobre el metal (reacción A). Dicho precursor hidrolizado es capaz de reaccionar con una molécula hidrolizada de forma similar (oxolación - reacción B) o con un precursor original (olación - reacción C) para construir puentes oxo. Estas reacciones de condensación liberan agua o alcohol y crean la red inorgánica [73], [74].

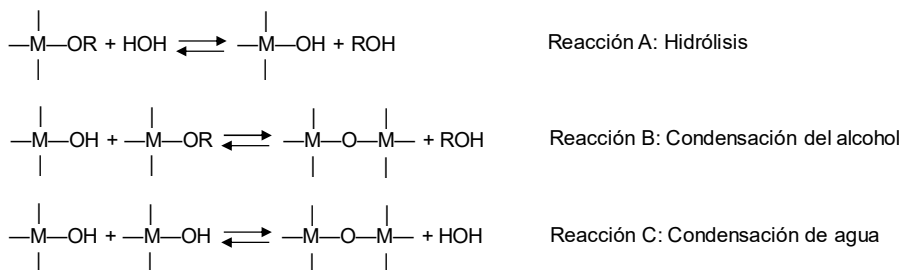


Figura 7. Policondensación de alcóxidos metálicos: etapas de hidrólisis y condensación

Una importante familia, dentro de los materiales obtenidos por vía sol-gel, está constituida por los materiales órgano-inorgánicos. De una forma intuitiva, se puede decir que los materiales híbridos órgano-inorgánicos son

aquellos en los que, en un único material, hay constituyentes de ambas naturalezas [75]. El principal reto que se plantea la comunidad científica, en esta área del conocimiento, está dirigido hacia la obtención de materiales híbridos con una posible sinergia, en lo que se refiere a las propiedades que aportan al material resultante los componentes orgánicos e inorgánicos que lo constituyen. De esta forma, los materiales híbridos orgánico-inorgánicos representan, no solo una alternativa creativa para diseñar nuevos materiales y nanocompuestos para investigación académica, sino que sus características mejoradas e inusuales permiten también el desarrollo de aplicaciones industriales innovadoras [75].

Se pueden sintetizar dos tipos de materiales híbridos:

- Sistemas dopados con compuestos orgánicos o inorgánicos

Estos sistemas, por lo general, se basan en una fase principal que contiene una segunda fase en cantidades relativamente bajas (generalmente menores del 1%).

- Sistemas orgánicos o inorgánicos o híbridos

En este caso las fracciones de cada componente en el sistema son del mismo orden de magnitud. Los sistemas en los que uno de los componentes está presente en niveles superiores al 10% pertenecen a esta categoría.

Las características suaves que ofrece el proceso sol-gel permiten la introducción de moléculas orgánicas dentro de una red inorgánica. Los componentes inorgánicos y orgánicos se pueden mezclar a escala nanométrica, prácticamente en cualquier relación que conduzca a los llamados nanocompuestos orgánicos e inorgánicos híbridos. Estos híbridos son extremadamente versátiles en su composición, procesamiento y propiedades ópticas y mecánicas [75], [76].

1.3.3 Clasificación de los materiales híbridos:

Los materiales híbridos se pueden clasificar de muchas formas, dependiendo de la composición relativa de los componentes del constituyente, la naturaleza de las interacciones químicas que se ejercen entre ellos o de los enlaces químicos involucrados [70], [77].

La composición química es uno de los parámetros más importantes, ya que su variación conduce a materiales híbridos con comportamientos fisicoquímicos distintos y propiedades profundamente diferentes.

El Prof. Clement Sánchez, autoridad mundial en la temática de materiales órgano-inorgánicos, propuso en el pasado un criterio que en la actualidad reconoce la comunidad científica y se relaciona con el tipo de interacción o la naturaleza de los enlaces químicos entre las especies orgánicas e inorgánicas. Siguiendo este criterio, los diferentes híbridos orgánico-inorgánicos pueden clasificarse en dos amplias familias [77]:

- Clase I: Incluye sistemas híbridos donde uno de los componentes (orgánico, biológico o inorgánico), que pueden ser moléculas, oligómeros o polímeros, queda atrapado dentro de una red del otro componente. En ese caso, estamos en presencia de interacciones de tipo débil entre la red de alojamiento y las especies atrapadas. Los sistemas de este tipo se basan esencialmente en enlaces de Van der Waals, de hidrógeno o interacciones electrostáticas.
- Clase II: reúne los materiales híbridos donde las partes inorgánicas y orgánicas están unidas químicamente por un enlace covalente o iónico-covalente. La frontera entre ambas clases no siempre es simple y eventualmente se pueden generar sistemas híbridos con características de clase I y clase II.

Debido a que las condiciones utilizadas en este proceso no son agresivas [78], cabe la posibilidad de incorporar especies orgánicas en las diferentes etapas que tienen lugar. La inclusión de estas especies en las formulaciones puede realizarse bien añadiéndolas como aditivos en las etapas de hidrólisis-condensación, bien a través de precursores que cuentan con enlaces covalentes entre el átomo central y diferentes grupos orgánicos (como, por ejemplo, los órgano-alcoxisilanos y los organo-clorosilanos). De esta manera, es posible preparar diversos materiales híbridos orgánico-inorgánicos nanocompuestos con una amplia gama de aplicación en diversos campos que van desde la óptica a la biología [79]. Algunos ejemplos representativos se refieren, por ejemplo, a la incorporación de colorantes en sílices y organosílices para aplicaciones en óptica [80], y de compuestos macrocíclicos para el desarrollo de membranas iónico-selectivas y sensores de iones [81]. En algunos casos las matrices silíceas rígidas obtenidas por la

técnica de sol-gel se han empleado para la incorporación de sistemas complejos y especies biológicas como enzimas [80] y en menor escala células o fragmentos de ellas [82], así como para el atrapamiento de elementos biológicos de mayor tamaño, como por ejemplo líquenes para el desarrollo de sensores amperométricos [83].

Mediante el proceso sol-gel se crea una red de óxidos a través de las reacciones de condensación de los precursores silánicos en un medio líquido [78]. Las etapas que tienen lugar, generalmente, en el proceso sol-gel son las siguientes (Figura 8):

1. Hidrólisis.
2. Condensación y polimerización de los monómeros para formar cadenas y partículas.
3. Crecimiento de las partículas.
4. Agrupación de las estructuras poliméricas seguido de la formación de redes a lo largo del medio líquido resultando en un engrosamiento que da lugar a un gel.

Las etapas de hidrólisis y condensación durante el proceso sol-gel tienen lugar de forma simultánea una vez iniciada la reacción de hidrólisis. En la Figura 8 se puede observar que durante estas etapas se generan como subproductos de bajo peso molecular, como alcohol y agua. El posible encogimiento de la red durante la etapa de secado es debido a la evaporación de estas pequeñas moléculas, que provoca una mayor condensación. El proceso en sí es dependiente de diversos factores, como la temperatura, el pH, las condiciones iniciales de reacción, relación molar de los reactivos, etc. [20].

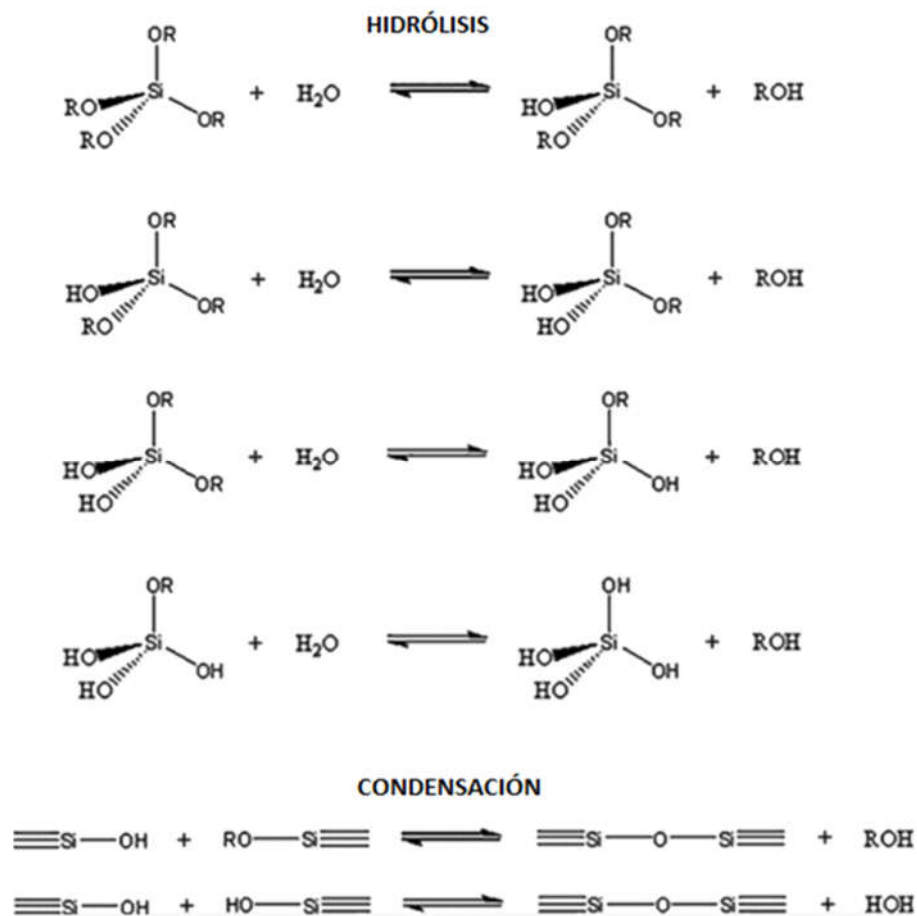


Figura 8. Proceso de hidrólisis y condensación en un proceso sol-gel [49]

Los métodos de aplicación de estos recubrimientos sol-gel son variados y están ampliamente extendidos. La aplicación mediante spray [84], [85], electrodeposición [86], [87], inmersión (dip-coating) y spin-coating (Figura 9 y Figura 10) se encuentran bien implantadas. Una vez aplicados los recubrimientos siempre existe una contracción, con la consiguiente acumulación de tensiones debida a la evaporación de disolventes y agua. Si no se tiene un control adecuado en las condiciones del proceso sol-gel es fácil que durante la etapa de secado aparezcan grietas debido a estas tensiones [20].

La utilización del método de inmersión suele aplicarse para recubrir sustratos planos y objetos con geometrías más complejas, como tubos,

cilindros o fibras. Consiste en la inmersión de la muestra a recubrir controlando la velocidad de ascenso. El espesor de la capa de recubrimiento obtenida dependerá, entre otras cosas, de la viscosidad del sistema sol-gel y de la velocidad de extracción [88], [89].

Durante la etapa de curado, tienen lugar las reacciones de condensación en la interfase metal/recubrimiento. Estas reacciones resultan en la formación de enlaces covalentes metalo-siloxano (Me-O-Si) y, por lo tanto, aumenta la adhesión entre los silanos y las superficies metálicas. Los grupos silanol (Si-OH) presentes en la estructura forman cadenas siloxánicas (Si-O-Si), que entorpecen la penetración de agentes agresivos hacia la superficie del sustrato metálico [90].

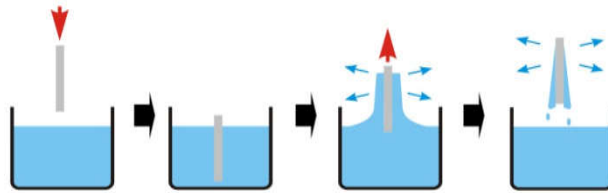


Figura 9. Representación esquemática del proceso de dip-coating



Figura 10. Representación esquemática del proceso de spin-coating

El método sol-gel presenta una serie de importantes ventajas frente a otro tipo de recubrimientos [91], [92]:

1. Generalmente, se trabaja en condiciones suaves y a baja temperatura. Debido a este hecho se minimizan tanto la volatilización como la posible degradación térmica de las especies incluidas en la formulación (por ejemplo, inhibidores orgánicos).
2. Trabajar en medio líquido permite el diseño y la aplicación de los recubrimientos en forma de capas finas sobre geometrías complejas.

La técnica sol-gel utiliza compuestos que no introducen impurezas en el producto final, no genera residuos y elimina la etapa de lavado presente en otros métodos.

1.4 Estudio del comportamiento frente a la corrosión del magnesio y sus aleaciones

Existen numerosos métodos para determinar la velocidad de corrosión del Mg. La forma más sencilla de evaluar la corrosión es utilizar métodos gravimétricos. Estos métodos consisten en determinar la diferencia de peso de una muestra antes y después de ser sometida al ataque de un medio agresivo durante un cierto periodo de tiempo (inmersión en un electrólito, por ejemplo) [93]. Las principales limitaciones de este método son dos [94]:

- a) Sólo es capaz de proporcionar una velocidad de corrosión media, de forma que no permite determinar diferencias en las cinéticas de reacción.
- b) Tras la inmersión, puede haber inexactitudes en la determinación de la velocidad de corrosión debido a una mala eliminación, o una eliminación excesiva, de los productos de corrosión.

Otro método comúnmente utilizado para determinar la velocidad de corrosión del Mg y sus aleaciones es la recolección de hidrógeno. En este método las muestras son sumergidas en un electrólito en situación de reposo, para medir el H_2 producido durante el progreso de la reacción catódica [95]. En ausencia de una polarización, la principal reacción catódica que tiene lugar cuando el Mg se encuentra en disolución es la reacción de evolución de hidrógeno (REH). Esto se debe al bajo potencial de corrosión (E_{corr}) del Mg y sus aleaciones cuando están en solución (entre -1,3 y -1,8 V vs SCE), por debajo del potencial reversible de la REH ($E_{rev,H}$), lo que crea un gran sobrepotencial para la REH [96]. Bajo estas circunstancias, la reacción de reducción del oxígeno (normalmente limitada por la difusión) no controla la cinética catódica, lo que hace que la REH domine las velocidades asociadas con el proceso general de reducción. Sabiendo que al E_{corr} la velocidad de corrosión es igual a la velocidad de la reducción, la corrosión del Mg puede ser calculada mediante la toma de datos del volumen de H_2 desprendido frente al tiempo de inmersión. Para realizar estas medidas de REH se cuenta, principalmente, con dos montajes diferentes. En el montaje tradicional se sumerge la muestra de Mg en el electrolito y se recoge el volumen de H_2

producido mediante la unión de un embudo y una bureta invertida, en la que previamente se ha aspirado el electrolito hasta su extremo superior. Según el Mg sufra la disolución, el H_2 producido se desplazará hacia la zona superior de la bureta, donde se irá acumulando, empujando el electrolito hacia abajo. Este desplazamiento del electrolito es fácilmente medible gracias a la graduación de la bureta [97]. Una variación más exacta de este método, originalmente propuesto por Curioni [98] y mejorado recientemente por Fajardo y Frankel [95], consiste en el acoplamiento de una balanza de alta precisión acoplada a un contenedor completamente sumergido en el que se sitúa la muestra de Mg. El H_2 producido se acumula en la parte superior del contenedor, cambiando el peso aparente medido por la balanza debido a la variación en las fuerzas de flotación causada por el volumen de solución desplazado.

A pesar de los métodos anteriormente comentados, las técnicas electroquímicas siguen siendo las más utilizadas para estudiar la corrosión. Estas técnicas ofrecen medidas fiables, rápidas y, generalmente, simples para evaluar diferentes aspectos de la corrosión. Estas técnicas se pueden usar en conjunción con las medidas gravimétricas o de REH, permitiendo estudiar el proceso de la corrosión tanto de forma global como localizada.

1.4.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS, es una técnica de análisis no destructiva que permite caracterizar, de forma electroquímica, las propiedades protectoras frente a la corrosión de recubrimientos orgánicos. Esta técnica está basada en la aplicación de una perturbación eléctrica de tipo sinusoidal, de voltaje o de corriente, y en analizar la respuesta con la que éste responde a la perturbación. Cuando el sistema se encuentra en estado estacionario, tras la aplicación de la señal eléctrica, se relaja y alcanza un nuevo estado estacionario. El tiempo que tarda el sistema en alcanzar esta relajación es conocido como la constante de tiempo, τ , que viene dada por la siguiente relación:

$$\tau = RC \quad (1)$$

donde R es la resistencia (en ohmios) y C la capacitancia (en faradios) del sistema. El análisis de este proceso de relajación proporcionaría información

sobre el sistema. La relación de la respuesta a la perturbación es la función de transferencia. Cuando la perturbación es un potencial de corriente alterna y la respuesta es una intensidad de la misma naturaleza, la función de transferencia es la impedancia [99].

Esta respuesta se relaciona con la frecuencia característica [99], [100], que es la frecuencia alrededor de la cual ocurre el proceso:

$$f_c = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2)$$

La frecuencia característica f_c y la frecuencia angular ω_c guardan la siguiente relación:

$$f_c = \frac{\omega_c}{2\pi} \quad (3)$$

En la Ecuación (2), la frecuencia f_c guarda relación con el tiempo que emplea el sistema en recuperar de nuevo el estado estacionario (constante de tiempo). Cuando el sistema se encuentra bajo control por activación, los procesos de corrosión que tienen lugar sobre las superficies metálicas son los procesos más lentos, y con las medidas de impedancia se detectan a las bajas frecuencias, por lo que estos procesos son los que tienen valores altos de τ . Por el contrario, cuando en el electrodo se interpone un recubrimiento orgánico u orgánico-inorgánico, sus propiedades eléctricas se detectan a las frecuencias más altas, relacionadas con los procesos más rápidos de relajación dieléctrica del recubrimiento (valores bajos de τ).

Para que la muestra estudiada presente una respuesta en forma de corriente se debe aplicar una pequeña señal de corriente alterna con una amplitud de unos 5 o 10 mV. La señal de entrada se puede expresar como una función sinusoidal del tipo mostrado en la Ecuación (4):

$$E_t = E_o \sin(\omega t) \quad (4)$$

Donde E_t es el potencial a un tiempo t , E_o es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia en rad/s.

En un sistema lineal, la respuesta en intensidad se verá desfasada un ángulo ϕ y tendrá una amplitud I_o , según la Ecuación (5)

$$I_t = I_o \sin(\omega t + \phi) \quad (5)$$

La impedancia, puede ser definida como la relación entre el potencial aplicado y la corriente de respuesta Ecuación (6)

$$Z = \frac{E_o \sin(\omega t)}{I_o \sin(\omega t + \phi)} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (6)$$

La impedancia es una magnitud vectorial, con módulo $|Z|$ y argumento ϕ , como se muestra en las Ecuaciones (7) y (8).

$$|Z| = \frac{E_o}{I_o} \quad (7)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (8)$$

Z' y Z'' se corresponden con las componentes real e imaginaria del vector impedancia, respectivamente. En la Ecuación (9) se muestra cómo se calcula el módulo de la impedancia.

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (9)$$

Los resultados obtenidos mediante esta técnica suelen ser representados, generalmente, en diagramas de Bode o diagramas de Nyquist. Como se puede ver en la Figura 11, en los diagramas de Nyquist se representa la componente imaginaria de la impedancia frente a la componente real,

mientras que en los diagramas de Bode, se representan el logaritmo del módulo de la impedancia y el ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia.

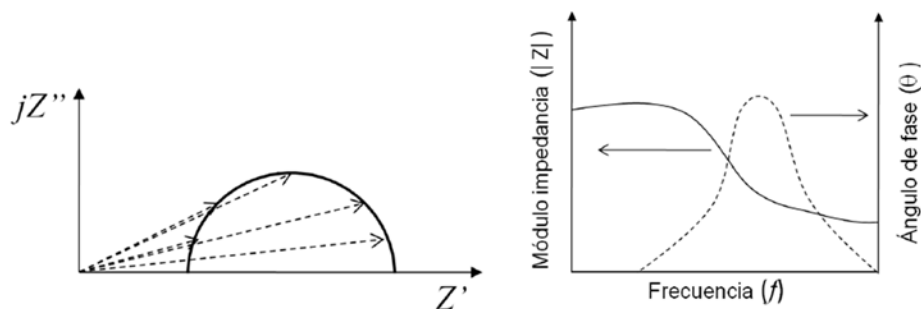


Figura 11 Diagramas de Nyquist (izquierda) y de Bode (derecha) [101]

Los diagramas de impedancia se pueden analizar a través de la modelización con circuitos equivalentes teóricos formados por la combinación de diferentes elementos eléctricos que presentan una respuesta similar a la del sistema electroquímico analizado en el laboratorio. El circuito equivalente simplificado de Randles se ha aplicado a numerosos sistemas electroquímicos [102] (Figura 16).

Con la técnica de medida de la impedancia es muy útil trabajar con elementos eléctricos pasivos. Con estos elementos es posible simular el comportamiento eléctrico del sistema construyendo circuitos equivalentes que se ajusten a los diagramas de impedancia que se obtienen experimentalmente en el laboratorio, utilizando programas informáticos comerciales (ZView, Boukamp, etc.) y rutinas de cálculo basadas, por ejemplo, en procesos de análisis no-lineales de mínimos cuadrados en el campo complejo (CNLS) [103].

La impedancia de una resistencia eléctrica (Z_R), de un condensador (Z_C) o de una bobina inductiva (Z_L) se pueden representar de varias formas. Una representación muy útil es la que utiliza notación compleja. De esta forma:

$$Z_R = R \quad (10)$$

$$Z_C = -\frac{1}{j\omega C} \quad (11)$$

$$Z_L = j\omega L \quad (12)$$

Donde j es el número imaginario $(-1)^{1/2}$, ω la frecuencia angular, R la magnitud de la resistencia, C la capacidad del condensador y L la autoinducción de la bobina. Simplemente, combinando estos tres elementos eléctricos, de diferentes maneras, es posible construir circuitos eléctricos equivalentes. En la Figura 12 y 13 se muestra la respuesta en impedancia de circuitos equivalentes contruidos con distintos elementos eléctricos combinados en diferentes disposiciones. Como se verá en los siguientes párrafos, estos circuitos han resultado ser de gran utilidad, a la hora de simular y analizar los diagramas de impedancia que se obtienen experimentalmente en el laboratorio, en estudios de sistemas reales en los que se aplica la técnica de medida de la impedancia, EIS.

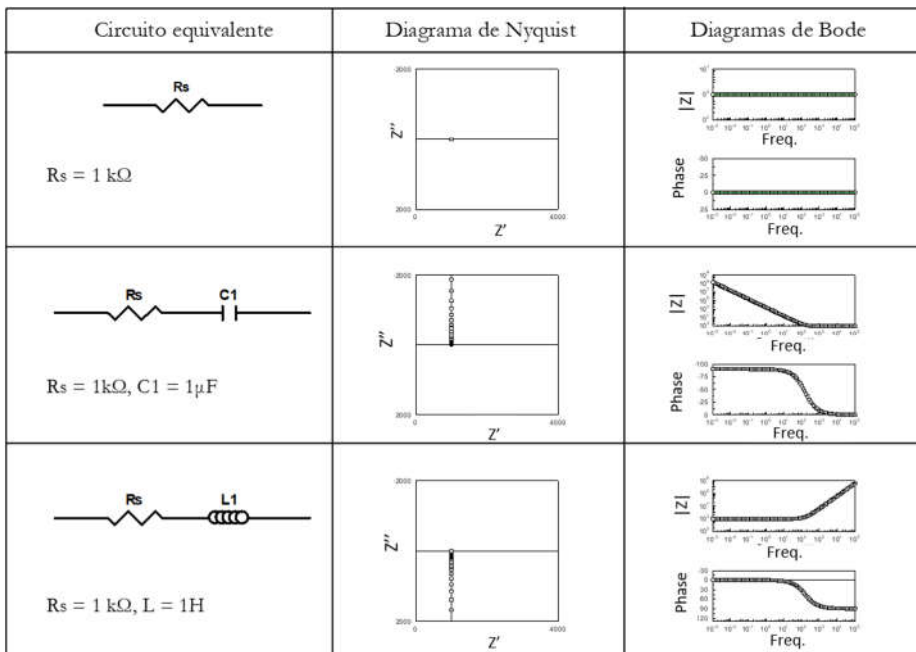


Figura 12. Respuesta en impedancia de una resistencia eléctrica y de circuitos equivalentes formados por la asociación en serie de resistencia-condensador y resistencia-bobina, respectivamente. Unidades: $|Z|$, Z' , Z'' ($\Omega \cdot \text{cm}^2$); freq. (Hz); phase (degree)

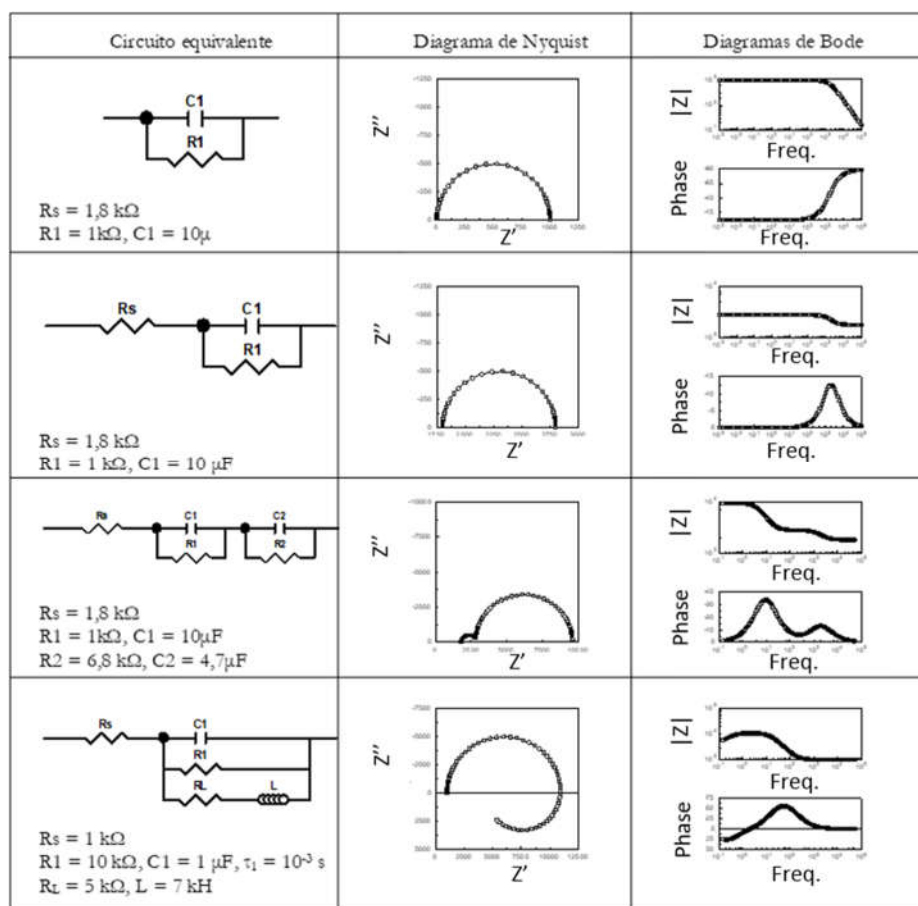


Figura 13. Respuesta en impedancia de sistemas formados por circuitos equivalentes más complejos.
Unidades: $|Z|, Z', Z'' (\Omega \cdot \text{cm}^2)$; freq. (Hz); phase (degree)

1.4.2 Doble capa electroquímica y resistencia de transferencia de carga ion/electrón

Cuando dos fases (o dos materiales) se ponen en contacto, por ejemplo, un metal y un electrólito, se produce un gradiente de potencial en la intercara de separación, cuyo valor depende de la naturaleza y composición de las dos fases. Se atribuye esta diferencia de potencial a la formación de una doble capa electroquímica. Respetando el principio de electroneutralidad de la materia, al poner en contacto las dos fases, se produce una redistribución de carga, que provoca que una de las fases adquiera una carga negativa en la vecindad de la intercara y, en contraposición, la otra fase adquiera una carga positiva. Simplificando, la configuración de la doble capa electroquímica en

estas circunstancias, ésta se puede asimilar a un condensador de placas paralelas, tal como muestra la Figura 14 [104], [105].

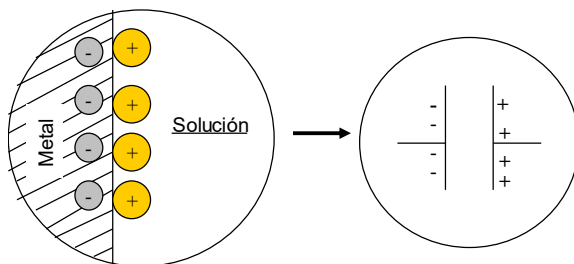


Figura 14. Representación esquemática de la doble capa electroquímica

En la Figura 15 se presenta un esquema de una reacción reversible de tipo rédox, donde se muestra el equilibrio entre un metal y sus iones en disolución. Tanto si el equilibrio se desplazara a la derecha (reducción), como a la izquierda (corrosión), sería posible medir la velocidad a la que transcurriría dicha reacción. Este concepto es muy importante en Electroquímica y en Corrosión, ya que, cuando el sistema está bajo control por activación, la velocidad de esta reacción es inversamente proporcional a resistencia de transferencia de carga ion-electrón.

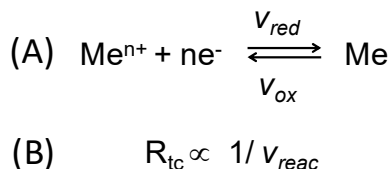


Figura 15. (A) Esquema genérico de una reacción rédox de un metal y sus iones en disolución. (B) Relación inversa existente entre la resistencia de transferencia de carga y la velocidad de reacción de la ecuación (A)

Todas estas consideraciones son muy útiles para introducir el concepto de circuito equivalente, dirigido hacia la interpretación físico-electroquímica de los diagramas de impedancia. Así, en la Figura 16 se muestra el modelo de circuito equivalente simplificado propuesto por Randles, para el caso de un electrodo metálico sumergido en un medio acuoso, bajo control por activación [104], [105]. En dicho modelo, La Resistencia R_e representa la resistencia del electrólito y el par R_{tc}/C_{dc} se asocia con la resistencia de

transferencia de carga y a la capacidad de la doble capa electroquímica, respectivamente, ambos en la intercara metal/electrólito.

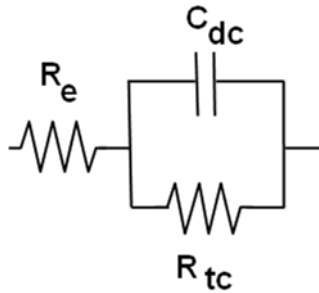


Figura 16. Modelo de circuito equivalente simplificado, propuesto por Randles

Si se aplica un barrido de frecuencias sobre este circuito, el diagrama de Nyquist resultante describe una semicircunferencia (Figura 17), la cual presenta tres puntos singulares: 1) el punto de corte de altas frecuencias con el eje real, que coincide con el valor de la resistencia del electrolito, R_e , 2) el punto de corte de bajas frecuencias con dicho eje, que coincide con la suma de la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) y la resistencia del electrolito (R_e) y, por último, 3) el punto más alto de la semicircunferencia, que viene dado por la frecuencia característica (f_c), que está vinculada a la constante de tiempo (τ), mediante la siguiente relación:

$$\tau = R_{tc} C_{dc} \quad (13)$$

Desde dicho punto máximo, se puede deducir el valor de la capacidad del condensador asociado a la doble capa electroquímica, utilizando la siguiente relación:

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega_c R_{tc}} \quad (14)$$

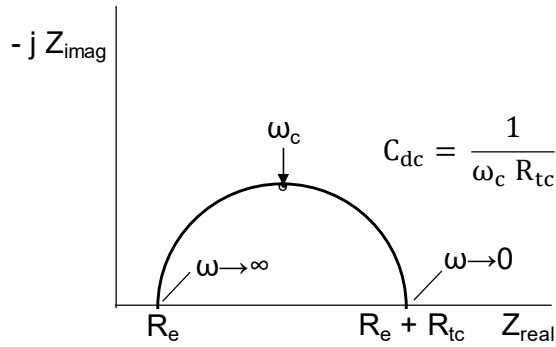


Figura 17. Diagrama de Bode para el modelo de circuito equivalente simplificado de Randles

Si entre el metal y el electrolito se interpone un recubrimiento polimérico será necesario introducir dos nuevos elementos eléctricos en el circuito equivalente correspondiente. La resistencia de los poros intrínsecos del recubrimiento polimérico (R_{po}) y un condensador (C_g), asociado a las propiedades dieléctricas de este (Figura 18). Los elementos eléctricos R_{tc} y C_{dc} tienen el mismo significado físico que el que se ha descrito anteriormente para el circuito de Randles, pero esta vez, estos dos elementos se sitúan en la base de los poros del recubrimiento.

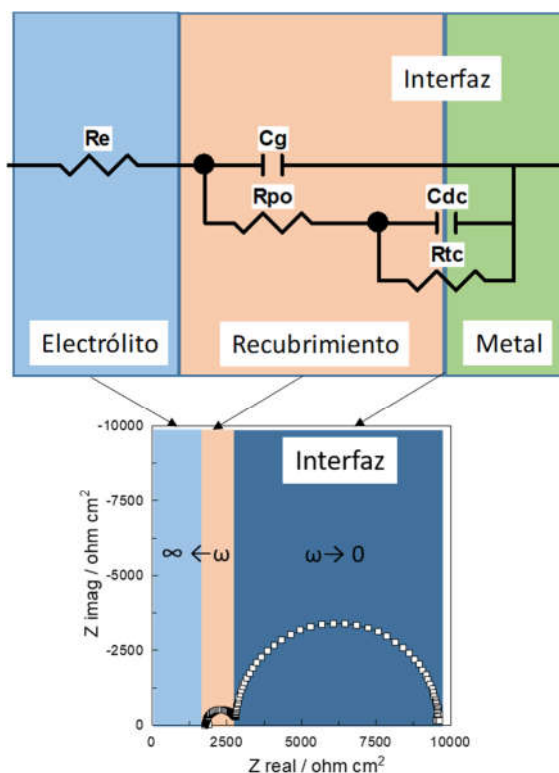


Figura 18. Representación esquematizada del sistema metal/pintura en contacto con un medio acuoso y circuito equivalente propuesto

En la Figura 19 se muestran los resultados de una búsqueda bibliográfica realizada en la Web of Science, cruzando la palabra impedancia con distintos vocablos, relacionados con algunos temas de la especialización o con aleaciones de interés comercial. La búsqueda se ha inspirado en la conferencia plenaria que impartió la Profesora Nadine Pébère en el 8th *International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy*, en junio de 2010 en Algarve (Portugal) [106]. El gran número de artículos publicados, en los que aparece la palabra clave impedancia asociada al vocablo corrosión, es un reflejo de la gran relevancia que tiene esta técnica de medida en el campo de especialización de la Corrosión (Figura 19). Dentro de este campo, se observa que la técnica es también importante en estudios de inhibidores de la corrosión y de recubrimientos y que ya ocupa un lugar importante en estudios de recubrimientos sol-gel. En cuanto a los materiales estudiados, el acero y las aleaciones de aluminio siguen siendo predominantes, pero también tienen su lugar los estudios de las aleaciones

de titanio y el cobre. Se comprueba, también en esta figura, como han emergido las investigaciones relacionadas con las aleaciones de magnesio que, en el decenio anterior, según los resultados bibliométricos obtenidos por Pébère, no ocupaban un lugar tan importante.

Los pioneros en aplicar las medidas de impedancia a los estudios de corrosión fueron F. Wormwell y D.M. Brasher, que en 1950 publicaron un trabajo sobre medidas de resistencia y capacitancia de revestimientos protectores sobre acero pintado inmerso en agua de mar y posteriormente en 1956 reivindicaron su primicia en 1956 en la revista Nature [107], [108].

Ya en 1976 el grupo de L. Beaunier publica la primera aportación relevante dedicada a la evaluación anticorrosiva de recubrimientos de pintura mediante medidas de impedancia [109]. En cambio, hay que esperar hasta 1995, para que aparezcan los dos primeros trabajos, publicados en Scopus o en la Web of Science, dedicados a la aplicación de la EIS al estudio de recubrimientos sol-gel sobre superficies metálicas. Sus autores pertenecían a los grupos de investigación de J.J. de Damborenea del CENIM (CSIC) y de B. Cox, de la Universidad de Toronto. No obstante, la verdadera explosión de la EIS dentro de este campo no comienza hasta comienzos del siglo XXI [110], [111]. En 2001 es cuando se publican los tres primeros trabajos de especial relevancia en este campo [65]–[67].

Los primeros trabajos publicados con medidas de impedancia aplicadas al estudio de la corrosión del magnesio y sus aleaciones datan de mucho antes, concretamente de 1964 [112]. Sin embargo, es necesario esperar hasta los años 1997 [113] y 2000 [114], para que aparezcan dos trabajos de especial relevancia en este campo de la especialización.

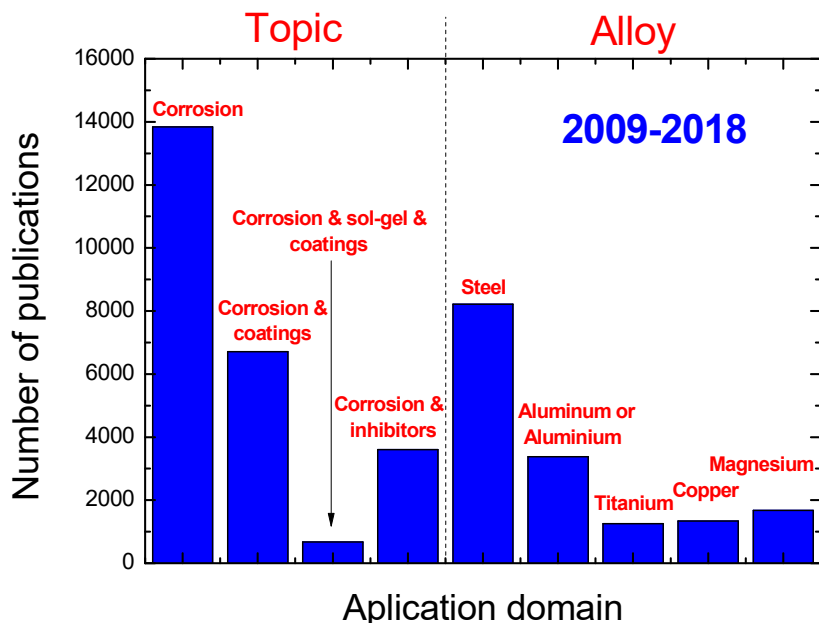


Figura 19. Resultados de la búsqueda bibliográfica realizada, en la Web of Science cruzando las palabras clave de impedancia con distintas temáticas o aleaciones. Última consulta: 21 de agosto de 2018

1.4.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica localizada (LEIS)

Uno de los principales objetivos de esta Tesis Doctoral ha sido la aplicación de técnicas electroquímicas, fundamentalmente espectroscopía de impedancia electroquímica global (EIS), para estudiar la influencia de la composición y la microestructura de las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61 sobre su comportamiento frente a la corrosión cuando estas aleaciones se protegen con recubrimientos sol-gel y cuando están desnudas. Estos estudios se complican debido a heterogeneidades microestructurales y composicionales de las aleaciones como, por ejemplo, la distribución irregular de compuestos intermetálicos, irregularidades de las capas de óxidos nativos, irregularidades de los recubrimientos sol-gel y de los productos de corrosión que se desarrollan sobre ellos. Para dar cumplimiento a los objetivos marcados, ha sido necesario utilizar además espectroscopía de impedancia electroquímica localizada (LEIS) en conjunción con la EIS.

En el apartado anterior, se mostraron de forma detallada algunas de las ventajas que ofrece la EIS en este tipo de estudios [115]. Sin embargo, al ser ésta una técnica electroquímica de naturaleza macroscópica también presenta sus limitaciones. Los datos que proporciona la EIS representan una respuesta promediada de todos los fenómenos electroquímicos que tienen lugar sobre la superficie ensayada del electrodo, pero estos datos no proporcionan información individualizada de los lugares en los que fallan los recubrimientos, que son precisamente los sitios en los que se produce el inicio de la corrosión. Así pues y, aunque a veces sea posible interpretar los datos de la impedancia global en términos de procesos localizados, en ocasiones no es fácil deducir las variaciones locales, a partir de la señal generalizada que proporciona la EIS. Puede suceder que algunas veces estos datos no representen necesariamente el comportamiento real de la intercara metal/recubrimiento a nivel microscópico [116]–[118]. Para tratar de superar esta “desventaja”, se ha utilizado la técnica localizada LEIS.

Con la LEIS es posible obtener información sobre los procesos que suceden en localizaciones discretas, como son los bordes de grano del sustrato metálico o los defectos microscópicos intrínsecos de los recubrimientos (poros, grietas, etc.) [119]. Estos conocimientos son provechosos para utilizar la LEIS como herramienta de estudio de la corrosión que tiene lugar en los sustratos metálicos de las aleaciones AZ31 y AZ61, así como para evaluar los fenómenos de degradación que se desarrollan durante los ensayos de inmersión en medios acuosos en los recubrimientos sol-gel. El objetivo final es utilizar la información generada como una contribución útil para el desarrollo de nuevos pretratamientos de superficie y de conversión química amigables con el medio ambiente.

Los principios de la espectroscopía de impedancia electroquímica localizada (LEIS) son similares a los de la EIS, con la cual se aplicaba una pequeña perturbación sinusoidal entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, normalmente una señal de potencial, y se medía la densidad de corriente resultante, lo que permitía calcular la relación existente entre la perturbación y la señal de respuesta. Dicha relación definía totalmente la impedancia del sistema. Con la LEIS, en lugar de medir la densidad de corriente global, se utiliza una pequeña sonda electroquímica consistente en un bi-electrodo, con el que es posible realizar un barrido sobre el electrodo de trabajo que permite medir la densidad de corriente local en el electrolito en regiones cercanas a la superficie.

Como puede observarse en la Figura 20, para hacer las medidas de impedancia localizada (LEIS), se utiliza una configuración de cinco electrodos [119], [120]. En la célula electroquímica con la que se realizan las medidas, se mantiene la configuración típica de tres electrodos utilizada con la EIS: un electrodo de referencia, un contraelectrodo de platino y la muestra objeto de estudio, que es el electrodo trabajo. Con estos tres electrodos se controla potencioestáticamente el potencial al que se desea mantener el electrodo de trabajo y, al mismo tiempo, la señal de potencial sinusoidal, con la que excitamos la muestra. La configuración de cinco electrodos se completa con una sonda que contiene dos "microelectrodos de referencia", que se utilizan para medir el gradiente potencial local en el electrolito (ΔV_{local}). La sonda es un soporte de plástico aislante de forma cónica y contiene dos hilos de platino, cuyas dimensiones pueden variar, pero sus diámetros se encuentran siempre dentro de escalas micrométricas. Uno de los hilos de platino se sitúa en el vértice del cono y el otro se coloca, a modo de anillo, alrededor del cono, a unos 3 mm de la punta (Figura 20).

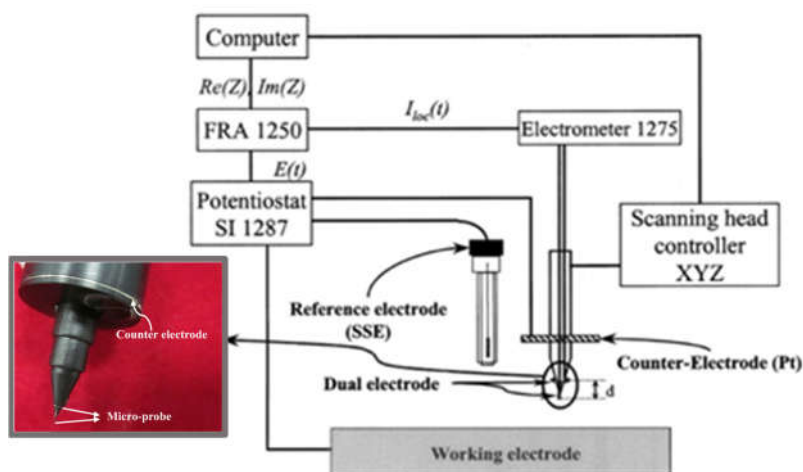


Figura 20. Representación esquemática de un montaje de LEIS[119]

La diferencia de potencial entre las dos sondas de platino (ΔV_{local}) se mide de forma electrométrica y, para una conductividad del electrolito conocida (k), se puede calcular la densidad de corriente alterna local (i_{local}), teniendo en cuenta la ley de Ohm, utilizando la Ecuación (15):

$$i_{local} = \frac{\Delta V_{local}}{d} \kappa \quad (15)$$

siendo d la distancia entre los dos microelectrodos de “referencia”.

El cociente del potencial aplicado entre el electrodo de referencia la muestra ($\Delta V_{aplicado}$) y la densidad de corriente local (i_{local}) define finalmente el valor de la impedancia local (Z_{local}), como se muestra en la Ecuación (16):

$$Z_{local} = \frac{\Delta V_{aplicado}}{i_{local}} \quad (16)$$

Isaacs y Kendig han sido los pioneros en el desarrollo de la LEIS, con una técnica basada en una sonda de barrido en corriente alterna [121]. Esta técnica permitía obtener datos cualitativos de impedancia con una pequeña sonda que contenía un contraelectrodo y un electrodo de referencia con la que se llevaba a cabo un barrido a una altura de aproximadamente 30 μm sobre la superficie del electrodo de trabajo, formando una célula electroquímica con configuración de capa delgada. Años después, el grupo de Isaacs desarrolló una importante contribución, con la que era posible realizar barridos de frecuencias en un punto fijo. Esto permitió generar espectros de impedancia localizada, en representación de Nyquist o de Bode, con un valor cuantitativo [122], [123]. El método consistía en utilizar la configuración de cinco electrodos, con la intervención de un bi-electrodo, que se ha descrito en párrafos anteriores.

Una variante de la LEIS, particularmente interesante en el presente estudio, consiste en el registro de mapas de impedancia electroquímica localizada (LEIM) a una frecuencia fija en torno a una zona predeterminada del electrodo, lo que permite la identificación de áreas electroquímicamente activas sobre la superficie del electrodo [122]–[125]. En este sentido, tanto las contribuciones del grupo de Isaacs, como los trabajos de Mierisch y Taylor, han sentado las bases para alcanzar una correcta comprensión de la degradación de recubrimientos orgánicos a partir de la evolución de los mapas de impedancia (LEIM), durante los ensayos de inmersión [124], [125].

En las dos últimas décadas la LEIS se ha popularizado rápidamente y su aplicación se ha extendido a investigaciones diversas, como son los estudios cinéticos de inicio y propagación durante el crecimiento de picaduras [126], la propagación de áreas deslaminadas bajo recubrimientos orgánicos [127], los efectos del depósito de productos de corrosión sobre las reacciones catódicas y anódicas subsiguientes en acero X-70 en una solución de pH casi neutra [128] y la determinación de la extensión de zona sensibilizada en acero inoxidable AISI 304 soldado [129]. En publicaciones más recientes, se ha aplicado la LEIS a investigaciones estrechamente relacionados con la temática de esta Tesis Doctoral, el estudio electroquímico de la capacidad de inhibición de la corrosión de los revestimientos "inteligentes" aplicados en AA2024 [130], el estudio de revestimientos híbridos con colágeno y quitosano para mejorar la bioactividad de las aleaciones de Mg [131] y la evaluación de recubrimiento autorreparable con ceria modificado para la protección contra la corrosión de la aleación de magnesio AZ31 [132].

En la Figura 21 pueden observarse los resultados bibliométricos obtenidos al introducir el número de artículos indexados cada año, durante los últimos 10 años, de la base de datos de la *Web of Science*, si se introducen las palabras clave LEIS & impedance y LEIS & impedance & corrosión en el buscador.

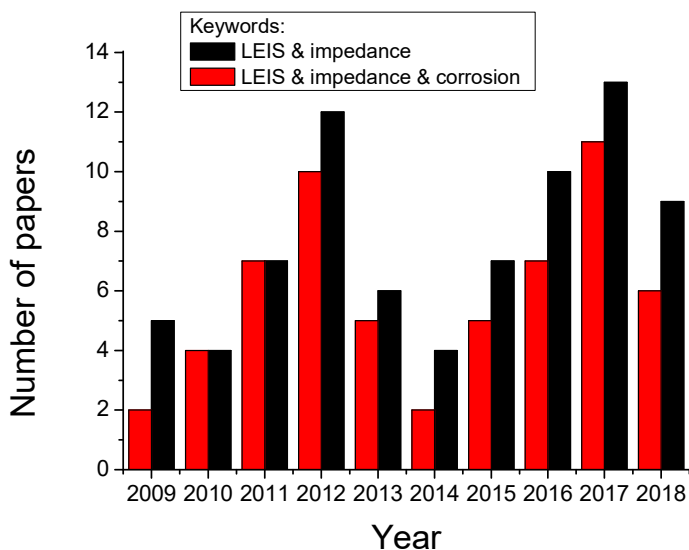


Figura 21. Resultados de la búsqueda bibliográfica realizada en la *Web of Science* cruzando las palabras clave de LEIS e impedancia y LEIS, impedancia y corrosión. Última consulta: 15 de agosto de 2018

La bibliografía científica muestra que la LEIS es una poderosísima herramienta para la investigación de fenómenos electroquímicos que tienen lugar a escala micrométrica sobre soportes metálicos o sobre cualquier material que posea conductividad electrónica o incluso sobre películas poliméricas o recubrimientos con propiedades dieléctricas, siempre que éstos se configuren en forma de capa delgada y se depositen sobre sustratos con conductividad electrónica.

El vocablo LEIS asociado a la impedancia, comienza a publicarse en 1992. Desde entonces, en la *Web of Science* se pueden encontrar 104 publicaciones sobre el tema, si se introducen las palabras clave LEIS & impedance. Si se afina la búsqueda, restringiendo los resultados a publicaciones con la palabra clave corrosión son 81, que representan un 77,9% del total de las publicaciones en las que se ha aplicado la LEIS. Este dato, pone de manifiesto que el interés de esta técnica está sensiblemente polarizado en la actualidad hacia el campo de la Ciencia y Tecnología de la Corrosión y la Protección. Existen algunas excepciones que confirman la regla, que apuntan hacia la gran utilidad que puede tener la LEIS en otros campos de la especialización electroquímica. Por ejemplo, su aplicación puede ser interesante en estudios de membranas ionoselectivas activas o bioactivas depositadas sobre electrodos metálicos, para el diseño y desarrollo de nuevos sensores y biosensores electroquímicos, en membranas de intercambio iónico, materiales porosos e hidruros metálicos para baterías y, sin duda, en el estudio de electrólitos poliméricos o en estado sólido, para pilas de combustible, supercondensadores, baterías recargables de ion litio o incluso de futura generación, basadas por ejemplo en iones sodio o magnesio [133]–[138].

Es posible que la falta de atención o recelo, que todavía se observa entre la comunidad científica con la LEIS, se deba al relativamente alto precio que tienen hoy en día los equipos de medida asociados a la técnica o a la alta especialización que requiere alcanzar el personal que se encargue de trabajar con la LEIS, no sólo en el manejo adecuado de los equipos, sino también en la interpretación de los datos generados. También, se debe mencionar otra dificultad asociada a la aplicación de esta técnica, que guarda relación con la necesidad de dedicar un esfuerzo especial en el diseño y desarrollo de aparatos específicos, que puedan ser requerido, para aplicaciones de la LEIS en otras áreas de la electroquímica en las que todavía no se ha implantado.

1.5 Bibliografía

- [1]S. Shafiee and E. Topal, “When will fossil fuel reserves be diminished?,” *Energy Policy*, vol. 37, no. 1, pp. 181–189, Jan. 2009.
- [2]B. L. Mordike and T. Ebert, “Magnesium: Properties — applications — potential,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 302, no. 1, pp. 37–45, Apr. 2001.
- [3]H. E. Friedrich and B. L. Mordike, Eds., *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
- [4]A. Samaniego Miracle, “Profundización en los mecanismos de corrosión de las aleaciones de magnesio. Estrategias para mejorar la resistencia a la corrosión,” 2014.
- [5]“Magnesium and Compounds: 2018 World Market Review and Forecast to 2027.” [Online]. Available: <https://mcgroup.co.uk/researches/magnesium>. [Accessed: 26-Aug-2018].
- [6]GOVERNMENT PUBLISHING OFFICE, *MINERAL COMMODITIES SUMMARY 2018*. S.I.: U S GOVT PRINTING OFFICE, 2018.
- [7]E. N. Brandt, *We Called it MAG-nificent: Dow Chemical and Magnesium, 1916-1998*. MSU Press, 2013.
- [8]A. A. Luo, “Magnesium casting technology for structural applications,” *J. Magnes. Alloys*, vol. 1, no. 1, pp. 2–22, Mar. 2013.
- [9]I. Ostrovsky and Y. Henn, “PRESENT STATE AND FUTURE OF MAGNESIUM APPLICATION IN AEROSPACE INDUSTRY,” *NEW Chall. Aeronaut.*, p. 5, 2007.
- [10]Dow, “#TBT May 30, 1921, Tommy Milton wins the Indy 500 with ‘Dowmetal’ pistons, made of lightweight but durable magnesium.pic.twitter.com/Tcg3BVSlxl,” @DowChemical, 2014T6:15. .
- [11]C.-C. Jain and C.-H. Koo, “Creep and Corrosion Properties of the Extruded Magnesium Alloy Containing Rare Earth,” *Mater. Trans.*, vol. 48, no. 2, pp. 265–272, 2007.

- [12]M. K. Kulekci, "Magnesium and its alloys applications in automotive industry," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 39, no. 9–10, pp. 851–865, Nov. 2008.
- [13]D. Eliezer, E. Aghion, and F. H. (Sam) Froes, "Magnesium Science, Technology and Applications," *Adv. Perform. Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 201–212, Dec. 1998.
- [14]C.J. Aparicio Bádenas, J.M. Manero Planella, D. Rodríguez Rius, A. Andres Doménech, P.M. Arandés, J.A. Planell Estany, *Aleaciones ligeras*. Edicions UPC, 2001.
- [15]J. Nordlien, K. Nisancioglu, S. Ono, and N. Masuko, *Morphology and Structure of Water-Formed Oxides on Ternary MgAl Alloys*, vol. 144. 1997.
- [16]T. Beldjoudi, C. Fiaud, and L. Robbiola, "Influence of Homogenization and Artificial Aging Heat Treatments on Corrosion Behavior of Mg-Al Alloys," *CORROSION*, vol. 49, no. 9, pp. 738–745, Sep. 1993.
- [17]S. Feliu, C. Maffiotte, A. Samaniego, J. C. Galván, and V. Barranco, "Effect of naturally formed oxide films and other variables in the early stages of Mg-alloy corrosion in NaCl solution," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 12, pp. 4554–4565, Apr. 2011.
- [18]X. B. Chen, H. Y. Yang, T. B. Abbott, M. A. Easton, and N. Birbilis, "Magnesium: Engineering the surface," *JOM - J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 64, no. 6, pp. 650–656, 2012.
- [19]T.-T. Hu, B. Xiang, S.-G. Liao, and W.-Z. Huang, "Corrosion of AM60B magnesium alloy in simulated acid rain," *Anti-Corros. Methods Mater.*, vol. 57, no. 5, pp. 244–248, 2010.
- [20]D. Wang and G. P. Bierwagen, "Sol–gel coatings on metals for corrosion protection," *Prog. Org. Coat.*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, Mar. 2009.
- [21]S. Feliu, J. C. Galván, and M. Morcillo, "The charge transfer reaction in Nyquist diagrams of painted steel," *Corros. Sci.*, vol. 30, no. 10, pp. 989–998, Jan. 1990.

[22]J. M. Pommersheim, "A mathematical model of cathodic delamination and blistering processes in paint films on steel," National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, NBS TN 1293, 1992.

[23]H. Uhlig, *The Corrosion Handbook*. London: Wiley, New York and Chapman and Hall, 1948.

[24]P. Roberge, *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. McGraw-Hill, 2008.

[25]T. L. Metroke, R. L. Parkhill, and E. T. Knobbe, "Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials — a review," *Prog. Org. Coat.*, vol. 41, no. 4, pp. 233–238, May 2001.

[26]W. Fürbeth and M. Schütze, "Progress in corrosion protection as a requirement for technical progress," *Mater. Corros.*, vol. 60, no. 7, pp. 481–494, Jul. 2009.

[27]G.-L. Song, "1 - Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys," in *Corrosion of Magnesium Alloys*, G. Song, Ed. Woodhead Publishing, 2011, pp. 3–65.

[28]N. Birbilis, G. Williams, K. Gusieva, A. Samaniego, M. A. Gibson, and H. N. McMurray, "Poisoning the corrosion of magnesium," *Electrochem. Commun.*, vol. 34, pp. 295–298, Sep. 2013.

[29]G. L. Makar and J. Kruger, "Corrosion of magnesium," *Int. Mater. Rev.*, vol. 38, no. 3, pp. 138–153, Jan. 1993.

[30]S. Feliu Jr, M. C. Merino, R. Arrabal, A. E. Coy, and E. Matykina, "XPS study of the effect of aluminium on the atmospheric corrosion of the AZ31 magnesium alloy," *Surf. Interface Anal.*, vol. 41, no. 3, pp. 143–150, 2009.

[31]S. Feliu, A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, and R. Arrabal, "Correlation between the surface chemistry and the atmospheric corrosion of AZ31, AZ80 and AZ91D magnesium alloys," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 7, pp. 4102–4108, 2009.

- [32]K. Asami and S. Ono, "Quantitative X-Ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Magnesium Oxidized in Air," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 4, pp. 1408–1413, Apr. 2000.
- [33]M. Santamaria, F. Di Quarto, S. Zanna, and P. Marcus, "Initial surface film on magnesium metal: a characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS)," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 3, pp. 1314–1324, 2007.
- [34]K. Huber, "Anodic Formation of Coatings on Magnesium, Zinc, and Cadmium," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 100, no. 8, pp. 376–382, Aug. 1953.
- [35]O. Fruhwirth, G. W. Herzog, I. Hollerer, and A. Rachetti, "Dissolution and hydration kinetics of MgO," *Surf. Technol.*, vol. 24, no. 3, pp. 301–317, Mar. 1985.
- [36]M. M. Avedesian and H. Baker, "ASM specialty handbook," *Magnes. Magnes. Alloys*, vol. 10, 1999.
- [37]G. G. Perrault, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements," *Marcel Dekker N. Y. Basel*, vol. 8, 1978.
- [38]G. Song, "Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 7, no. 7, pp. 563–586, 2005.
- [39]M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution," *NACE*, vol. 307, 1974.
- [40]L. L. Pesterfield, J. B. Maddox, M. S. Crocker, and G. K. Schweitzer, "Pourbaix (E–pH–M) Diagrams in Three Dimensions," *J. Chem. Educ.*, vol. 89, no. 7, pp. 891–899, 2012.
- [41]G. Song, A. Atrens, X. Wu, and B. Zhang, "Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride," *Corros. Sci.*, vol. 40, no. 10, pp. 1769–1791, Oct. 1998.
- [42]B. Tribollet, G. Galicia, N. Pebere, and V. Vivier, "Corrosion study of an AZ91 magnesium alloy by EIS and LEIS," *ECS Trans.*, vol. 1, no. 4, pp. 157–168, 2006.

[43]G. Song, A. Atrens, D. Stjohn, J. Nairn, and Y. Li, "The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl," *Corros. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 855–875, May 1997.

[44]S. A. Khan, Y. Miyashita, and Y. Mutoh, "Corrosion fatigue behavior of AM60 magnesium alloy with anodizing layer and chemical-conversion-coating layer," *Mater. Corros.*, vol. 66, no. 9, pp. 940–948, Sep. 2015.

[45]S. García-Rodríguez, A. J. López, B. Torres, and J. Rams, "316L stainless steel coatings on ZE41 magnesium alloy using HVOF thermal spray for corrosion protection," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 287, pp. 9–19, Feb. 2016.

[46]Y.-L. Kuo and K.-H. Chang, "Atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition of SiO_x films for improved corrosion resistant properties of AZ31 magnesium alloys," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 283, pp. 194–200, Dec. 2015.

[47]G. Rapheal, S. Kumar, C. Blawert, and N. B. Dahotre, "Laser Surface Alloying of a Creep Resistant Magnesium Alloy MRI 230D with Al and Al₂O₃," presented at the MAGNESIUM TECHNOLOGY 2010, 184 THORN HILL RD, WARRENDALE, PA 15086-7514 USA, 2010, pp. 161–166.

[48]R.-G. Hu, S. Zhang, J.-F. Bu, C.-J. Lin, and G.-L. Song, "Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings," *Prog. Org. Coat.*, vol. 73, no. 2, pp. 129–141, Feb. 2012.

[49]A. Nakamura, S. Oue, H. Koga, and H. Nakano, "Formation Behavior of Phosphoric Acid-Based Chemical Conversion Films Containing Alkaline Earth Metals on Magnesium Alloy," *Mater. Trans.*, vol. 58, no. 7, pp. 1007–1013, 2017.

[50]A.A. El-Hadad, V. Barranco, A. Samaniego, I. Llorente, F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván and S. Feliu Jr., "Influence of substrate composition on corrosion protection of sol–gel thin films on magnesium alloys in 0.6 M NaCl aqueous solution," *Prog. Org. Coat.*, vol. 77, no. 11, pp. 1642–1652, Nov. 2014.

[51]H. Vakili, B. Ramezanzadeh, and R. Amini, "The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates

treated by cerium-based conversion coatings,” *Corros. Sci.*, vol. 94, pp. 466–475, May 2015.

[52]B. Ramezanzadeh, H. Vakili, and R. Amini, “The effects of addition of poly(vinyl) alcohol (PVA) as a green corrosion inhibitor to the phosphate conversion coating on the anticorrosion and adhesion properties of the epoxy coating on the steel substrate,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 327, pp. 174–181, Feb. 2015.

[53]B. Ramezanzadeh and M. M. Attar, “An evaluation of the corrosion resistance and adhesion properties of an epoxy-nanocomposite on a hot-dip galvanized steel (HDG) treated by different kinds of conversion coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, no. 19, pp. 4649–4657, Jun. 2011.

[54]J. B. Bajat, V. B. Mišković-Stanković, N. Bibić, and D. M. Dražić, “The influence of zinc surface pretreatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot-dip galvanized steel,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 58, no. 4, pp. 323–330, Mar. 2007.

[55]D. Carbonell, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, B. Casal, J. C. Galván, and others, “Preparation of sol–gel hybrid materials from γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and tetramethyl orthosilicate: study of the hydrolysis and condensation reactions,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 289, no. 17–18, pp. 1875–1883, 2011.

[56]V. Barranco, N. Carmona, J. C. Galván, M. Grobelny, L. Kwiatkowski, and M. A. Villegas, “Electrochemical study of tailored sol–gel thin films as pre-treatment prior to organic coating for AZ91 magnesium alloy,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 68, no. 4, pp. 347–355, Aug. 2010.

[57]Ebelmen, *Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les ethers*. 1846.

[58]T. Graham, “XXXV.—On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances,” *J. Chem. Soc.*, vol. 17, pp. 318–327, 1864.

[59]D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, “The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped Rhodamine 6G,” 01-May-2002. [Online]. Available:

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150668a042>. [Accessed: 22-Aug-2018].

[60]D. Avnir, "Organic Chemistry within Ceramic Matrixes: Doped Sol-Gel Materials," 01-May-2002. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar00056a002>. [Accessed: 22-Aug-2018].

[61]K. S. Alber and J. A. Cox, "Electrochemistry in solids prepared by sol-gel processes," *Microchim. Acta*, vol. 127, no. 3, pp. 131–147, Sep. 1997.

[62]O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich, and S. Sampath, "Sol– gel materials in electrochemistry," *Chem. Mater.*, vol. 9, no. 11, pp. 2354–2375, 1997.

[63]A. Walcarius, D. Mandler, J. A. Cox, M. Collinson, and O. Lev, "Exciting new directions in the intersection of functionalized sol–gel materials with electrochemistry," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, pp. 3663–3689, 2005.

[64]M. M. Collinson, "Electrochemistry: An Important Tool To Study and Create New Sol–Gel-Derived Materials," 26-Apr-2007. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar600029p>. [Accessed: 22-Aug-2018].

[65]J. H. Osborne, K. Y. Blohowiak, S. R. Taylor, C. Hunter, G. Bierwagon, B. Carlson, D. Bernard and M. S. Donley., "Testing and evaluation of nonchromated coating systems for aerospace applications," *Prog. Org. Coat.*, vol. 41, no. 4, pp. 217–225, 2001.

[66]Y. J. Du, M. Damron, G. Tang, H. Zheng, C.-J. Chu, and J. H. Osborne, "Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates," *Prog. Org. Coat.*, vol. 41, no. 4, pp. 226–232, 2001.

[67]N. N. Voevodin, N. T. Grebasch, W. S. Soto, F. E. Arnold, and M. S. Donley, "Potentiodynamic evaluation of sol–gel coatings with inorganic inhibitors," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 140, no. 1, pp. 24–28, 2001.

[68]A. N. Khramov, N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev, and M. S. Donley, "Hybrid organo-ceramic corrosion protection coatings with encapsulated organic corrosion inhibitors," *Thin Solid Films*, vol. 447, pp. 549–557, 2004.

- [69]L. C. Klein, "Sol-Gel Processing of Silicates," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 1, pp. 227–248, 1985.
- [70]J. Wen and G. L. Wilkes, "Organic/inorganic hybrid network materials by the sol–gel approach," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 8, pp. 1667–1681, 1996.
- [71]L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.
- [72]H. Podbielska and A. Ulatowska-Jarza, "Sol-gel technology for biomedical engineering," *Tech. Sci.*, vol. 53, no. 3, 2005.
- [73]M. L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado, and M. G. S. Ferreira, "Sol–gel coatings for corrosion protection of metals," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 48, pp. 5099–5111, 2005.
- [74]E. Borovin, "University of Trento - Department of Industrial Engineering," p. 254.
- [75]C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, and M. Popall, "Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, pp. 3559–3592, Aug. 2005.
- [76]P. Judeinstein and C. Sanchez, "Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinarity," *J. Mater. Chem.*, vol. 6, no. 4, pp. 511–525, Jan. 1996.
- [77]"The Sol-Gel Gateway :Hybrids what are they?" [Online]. Available: <http://www.solgel.com/hybrids/hyb.htm>. [Accessed: 22-Aug-2018].
- [78]C. J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, Inc., 1990.
- [79]C. Sanchez, B. Lebeau, F. Ribot, and M. In, "Molecular Design of Sol-Gel Derived Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 19, no. 1–3, pp. 31–38, Dec. 2000.
- [80]D. Levy and D. Avnir, "Effects of the changes in the properties of silica cage along the gel/xerogel transition on the photochromic behavior of trapped spiropyrans," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 16, pp. 4734–4738, Aug. 1988.

[81]A. Jiménez-Morales, P. Aranda, and J. C. Galván, "Nanocomposite materials based on organopolysiloxane/macrocyle systems for electrochemical sensors," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 143–144, pp. 5–10, Dec. 2003.

[82]J. F. T. Conroy, M. E. Power, J. Martin, B. Earp, B. Hosticka, C. E. Daitch and P. M. Norris, "Cells in Sol-Gels I: A Cytocompatible Route for the Production of Macroporous Silica Gels," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 18, no. 3, pp. 269–283, Aug. 2000.

[83]M. Darder, M. Colilla, N. Lara, and E. Ruiz-Hitzky, "Hybrid materials based on lichen–polysiloxane matrices: application as electrochemical sensors," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 12, pp. 3660–3664, Nov. 2002.

[84]R. L. Parkhill, E. T. Knobbe, and M. S. Donley, "Application and evaluation of environmentally compliant spray-coated ormosil films as corrosion resistant treatments for aluminum 2024-T3," *Prog. Org. Coat.*, vol. 41, no. 4, pp. 261–265, May 2001.

[85]A. L. K. Tan, A. M. Soutar, I. F. Annergren, and Y. N. Liu, "Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 198, no. 1–3, pp. 478–482, Aug. 2005.

[86]Y. Castro, B. Ferrari, R. Moreno, and A. Durán, "Silica Sol-Gel Coatings on Metals Produced by EPD," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1–3, pp. 735–739, Jan. 2003.

[87]B. Veeraraghavan, B. Haran, D. Slavkov, S. Prabhu, B. Popov, and B. Heimann, "Development of a Novel Electrochemical Method to Deposit High Corrosion Resistant Silicate Layers on Metal Substrates," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. B4–B8, Feb. 2003.

[88]I. Strawbridge and P. F. James, "The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 86, no. 3, pp. 381–393, Oct. 1986.

[89]C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, and C. S. Ashley, "Fundamentals of sol-gel dip coating," *Thin Solid Films*, vol. 201, no. 1, pp. 97–108, 1991.

- [90]N. Parhizkar, B. Ramezanzadeh, and T. Shahrabi, "Corrosion protection and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrate pre-treated by a sol-gel based silane coating filled with amino and isocyanate silane functionalized graphene oxide nanosheets," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 439, pp. 45–59, May 2018.
- [91]C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, and C. S. Ashley, "Review of sol-gel thin film formation," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 147–148, pp. 424–436, 1992.
- [92]J. D. Wright and N. A. J. M. Sommerdijk, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*. CRC Press, 2000.
- [93]L. g. Bland, A. d. King, N. Birbilis, and J. r. Scully, "Assessing the Corrosion of Commercially Pure Magnesium and Commercial AZ31B by Electrochemical Impedance, Mass-Loss, Hydrogen Collection, and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Solution Analysis," *CORROSION*, vol. 71, no. 2, pp. 128–145, Nov. 2014.
- [94]N. T. Kirkland, N. Birbilis, and M. P. Staiger, "Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations," *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 3, pp. 925–936, Mar. 2012.
- [95]S. Fajardo and G. S. Frankel, "Gravimetric Method for Hydrogen Evolution Measurements on Dissolving Magnesium," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 14, pp. C693–C701, Jan. 2015.
- [96]M. Esmaily, J. E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G. S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas and L. G. Johansson, "Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 89, pp. 92–193, Aug. 2017.
- [97]G. Song, A. Atrens, and D. StJohn, "An Hydrogen Evolution Method for the Estimation of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys," in *Magnesium Technology 2001*, Wiley-Blackwell, 2013, pp. 254–262.
- [98]M. Curioni, "The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen

measurement and optical imaging,” *Electrochimica Acta*, vol. 120, pp. 284–292, Feb. 2014.

[99]A. Amirudin and D. Thieny, “Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 26, no. 1, pp. 1–28, Aug. 1995.

[100]G. W. Walter, “A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals,” *Corros. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 681–703, 1986.

[101]M. H. Escolano, “Desarrollo de recubrimientos híbridos osteoinductores para implantes dentales,” Universitat Politècnica de València, Valencia, 2012.

[102]K. Hladky, L. M. Callow, and J. L. Dawson, “Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction,” *Br. Corros. J.*, vol. 15, no. 1, pp. 20–25, Jan. 1980.

[103]B. A. Boukamp, “Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances,” *Solid State Ion.*, vol. 169, no. 1–4, pp. 65–73, 2004.

[104]“Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition,” *Wiley.com*. [Online]. Available: <https://www.wiley.com/en-us/Impedance+Spectroscopy%3A+Theory%2C+Experiment%2C+and+Applications%2C+2nd+Edition-p-9780471647492>. [Accessed: 22-Aug-2018].

[105]“Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2nd Edition,” *Wiley.com*. [Online]. Available: <https://www.wiley.com/en-us/Electrochemical+Impedance+Spectroscopy%2C+2nd+Edition-p-9781118527399>. [Accessed: 22-Aug-2018].

[106]N. Pébère, “EIS for Corrosion and Corrosion Protection Studies,” presented at the 8th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Carvoeiro, Algarve (Portugal), 2010, p. 62.

[107]J. N. Wanklyn, D. M. Brasher, and F. Wormwell, “Application of Impedance Measurements to Corrosion Phenomena,” *Nature*, vol. 178, no. 4529, p. 382, 1956.

- [108]F. Wormwell, "Electrochemical Studies of Protective Coatings on Metals (II). Resistance and Capacitance Measurements on Painted Steel Immersed in Sea Water," *J Iron Steel Inst*, vol. 164, p. 141, 1950.
- [109]L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade, and H. Takenouti, "Etude electrochimique, et par microscopie electronique a balayage, du fer recouvert de peinture," *Surf. Technol.*, vol. 4, no. 3, pp. 237–254, 1976.
- [110]J. De Damborenea, N. Pellegrini, O. De Sanctis, and A. Durán, "Electrochemical behaviour of SiO₂ sol-gel coatings on stainless steel," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 4, no. 3, pp. 239–244, 1995.
- [111]B. Cox and Y.-M. Wong, "Simulating porous oxide films on zirconium alloys," *J. Nucl. Mater.*, vol. 218, no. 3, pp. 324–334, 1995.
- [112]A. L. Albin, "Shielding efficiency of electrically conductive protective coatings for magnesium and aluminum surfaces," *IEEE Trans. Electromagn. Compat.*, vol. 6, no. 2, pp. 31–35, 1964.
- [113]G. Song, A. Atrens, D. St John, X. Wu, and J. Nairn, "The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions," *Corros. Sci.*, vol. 39, no. 10–11, pp. 1981–2004, 1997.
- [114]A. L. Rudd, C. B. Breslin, and F. Mansfeld, "The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium," *Corros. Sci.*, vol. 42, no. 2, pp. 275–288, 2000.
- [115]J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy," *Ann. Biomed. Eng.*, vol. 20, no. 3, pp. 289–305, May 1992.
- [116]R. M. Souto, J. J. Santana, A. G. Marques, and A. M. Simões, "Local electrochemical impedance spectroscopy investigation of corrosion inhibitor films on copper," *ECS Trans.*, vol. 41, no. 25, pp. 227–235, 2012.
- [117]B. Ballesteros Katemann, A. Schulte, E. J. Calvo, M. Koudelka-Hep, and W. Schuhmann, "Localised electrochemical impedance spectroscopy with high lateral resolution by means of alternating current scanning electrochemical microscopy," *Electrochem. Commun.*, vol. 4, no. 2, pp. 134–138, Feb. 2002.

[118]A. M. Mierisch and S. R. Taylor, "Characterization of the Electrochemical Events at intrinsic breakdown sited on organically Coated AA2024-T3," *J Corros. Sci Eng*, vol. 2, p. 30, 1999.

[119]V. M. Huang, S.-L. Wu, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, "Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 23, pp. 8048–8057, Sep. 2011.

[120]Y. Zhang, Y. Shao, G. Meng, T. Zhang, P. Li, and F. Wang, "Evaluation of the corrosion protection of defective polyaniline/epoxy coating by localized electrochemical impedance spectroscopy," *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 12, no. 4, pp. 777–785, 2015.

[121]H. S. Isaacs and M. W. Kendig, "Determination of surface inhomogeneities using a scanning probe impedance technique," *Corrosion*, vol. 36, no. 6, pp. 269–274, 1980.

[122]R. S. Lillard, P. J. Moran, and H. S. Isaacs, "A novel method for generating quantitative local electrochemical impedance spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 4, pp. 1007–1012, 1992.

[123]F. Zou, D. Thierry, and H. S. Isaacs, "A High-Resolution Probe for Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 6, pp. 1957–1965, 1997.

[124]A. M. Mierisch and S. R. Taylor, "Understanding the Degradation of Organic Coatings Using Local Electrochemical Impedance Methods I. Commonly Observed Features," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 7, pp. B303–B308, 2003.

[125]A. M. Mierisch, S. R. Taylor, and V. Celli, "Understanding the Degradation of Organic Coatings Through Local Electrochemical Impedance Methods II. Modeling and Experimental Results of Normal Field Variations above Disk Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 7, pp. B309–B315, 2003.

[126]I. Annergren, F. Zou, and D. Thierry, "Application of localised electrochemical techniques to study kinetics of initiation and propagation

during pit growth,” *Electrochimica Acta*, vol. 44, no. 24, pp. 4383–4393, 1999.

[127]J.-B. Jorcin, E. Aragon, C. Merlatti, and N. Pébère, “Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach,” *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 7, pp. 1779–1790, 2006.

[128]G. Z. Meng, C. Zhang, and Y. F. Cheng, “Effects of corrosion product deposit on the subsequent cathodic and anodic reactions of X-70 steel in near-neutral pH solution,” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 11, pp. 3116–3122, 2008.

[129]P. de Lima-Neto, J. P. Farias, L. F. G. Herculano, H. C. de Miranda, W. S. Araújo, J.B. Jorcin and N. Pébère, “Determination of the sensitized zone extension in welded AISI 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques,” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 4, pp. 1149–1155, 2008.

[130]D. Snihirova, L. Liphardt, G. Grundmeier, and F. Montemor, “Electrochemical study of the corrosion inhibition ability of ‘smart’ coatings applied on AA2024,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 17, no. 8, pp. 2183–2192, 2013.

[131]L. C. Córdoba, A. Marques, M. Taryba, T. Coradin, and F. Montemor, “Hybrid coatings with collagen and chitosan for improved bioactivity of Mg alloys,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 341, pp. 103–113, 2018.

[132]L. M. Calado, M. G. Taryba, M. J. Carmezim, and M. F. Montemor, “Self-healing ceria-modified coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy,” *Corros. Sci.*, 2018.

[133]K. Darowicki and M. Szociński, “Local impedance spectroscopy of membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 303, no. 1–2, pp. 1–3, 2007.

[134]A. Lamibrac, G. Maranzana, J. Dillet, O. Lottina, S. Didierjean, J. Durst, L. Dubau, F. Maillard and M. Chatenet, “Local degradations resulting from repeated start-ups and shut-downs in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC),” *Energy Procedia*, vol. 29, pp. 318–324, 2012.

[135]I. A. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, and G. G. Scherer, “Fast locally resolved electrochemical impedance spectroscopy in polymer electrolyte fuel cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 10, pp. A2092–A2103, 2005.

[136]D. J. Brett, S. Atkins, N. P. Brandon, V. Vesovic, N. Vasileiadis, and A. Kucernak, “Localized impedance measurements along a single channel of a solid polymer fuel cell,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. A63–A66, 2003.

[137]P. Georén, A.-K. Hjelm, G. Lindbergh, and A. Lundqvist, “An Electrochemical Impedance Spectroscopy Method Applied to Porous LiMn_2O_4 and Metal Hydride Battery Electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 2, pp. A234–A241, 2003.

[138]N. Harms, T. P. Heins, and U. Schröder, “Application of Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy to Lithium-Ion Cathodes and in situ Monitoring of the Charging Process,” *Energy Technol.*, vol. 4, no. 12, pp. 1514–1519, 2016.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 OBJETIVO GENERAL	91
2.2 OBJETIVOS CONCRETOS.....	91

2.1 Objetivo general

El objetivo general de esta Tesis Doctoral ha estado dirigido hacia el diseño, la preparación y la caracterización de nuevos recubrimientos híbridos órgano-inorgánicos de tipo sol-gel, útiles como pretratamientos de superficie amigables con el medio ambiente, para la protección anticorrosiva de aleaciones comerciales de magnesio AZ31 y AZ61 fabricadas mediante procesos de colada continua de rodillos gemelos, TRC (*Twin-roll casting*).

2.2 Objetivos concretos

Para dar cumplimiento al objetivo general, se han planteado otros objetivos parciales de gran importancia para la investigación. Así, en los primeros capítulos de la presente Tesis Doctoral, se ha programado una investigación profunda sobre el efecto en la corrosión de las películas de óxido nativo que se encuentran en las aleaciones de magnesio en estado de recepción. De esta forma, se han planteado los siguientes objetivos:

- Estudiar la relación existente entre la composición de las aleaciones, la homogeneidad y uniformidad de las películas superficiales y el espesor de las capas de óxido que se forman de manera espontánea sobre las superficies metálicas.
- Estudiar los efectos que ejercen estos óxidos en el comportamiento frente a la corrosión de estas aleaciones, aplicando ensayos de inmersión en soluciones acuosas de cloruro sódico, en conjunción con diferentes técnicas de medida.
- Analizar los cambios producidos en el comportamiento frente a la corrosión tras aplicar sobre las muestras tratamientos de oxidación isotérmica a temperaturas bajas y tiempos cortos.

Para tal fin, se han aplicado ensayos gravimétricos, medidas de evolución de hidrógeno producido sobre la superficie de las aleaciones de magnesio durante reacción catódica de corrosión, ensayos potenciodinámicos y medidas de impedancia electroquímica para determinar la velocidad de corrosión.

Debido a anomalías observadas en determinados ensayos de resistencia a la corrosión en las muestras de la aleación AZ31, se planteó un nuevo objetivo

consistente en realizar un estudio sobre la influencia del enriquecimiento en aluminio en la región cercana a la superficie. Los objetivos de esta parte de la investigación han sido:

- Lograr un mejor entendimiento del efecto que tiene el enriquecimiento superficial en Al en muestras de aleaciones comerciales de AZ31 TRC sobre la corrosión en soluciones acuosas 0,6 M NaCl.
- Correlacionar la composición química y las propiedades protectoras de la capa de productos de corrosión formada con la presencia de la capa superficial enriquecida en Al en las muestras AZ31 TRC.

En los siguientes capítulos de esta Tesis Doctoral el esfuerzo se dirigió hacia el diseño y la preparación de recubrimientos sol-gel de naturaleza híbrida órgano-inorgánica para la protección anticorrosiva de las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61.

Los objetivos de esta investigación fueron dos:

- Estudiar los posibles cambios producidos durante la formación del recubrimiento sol-gel, provocados por el diferente comportamiento frente a la corrosión, observado en las etapas anteriores del estudio, en las películas de óxido nativas de estas dos aleaciones.
- Contribuir a la adquisición de un mejor conocimiento de la influencia de la composición de los sol-gel formados en la superficie de las aleaciones de magnesio y su resistencia frente a la corrosión en soluciones 0,6M de NaCl, mediante la aplicación de EIS y medidas de la evolución de hidrógeno producido durante el proceso de corrosión.

Una vez cumplimentados los objetivos concretos anteriores, se han podido sentar las bases de conocimiento de los fenómenos que controlan el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de magnesio ensayadas (AZ31 y AZ61), ya sea desnudas o protegidas con recubrimientos sol-gel sin modificar (ensayos en blanco). Así ha sido posible comprender la influencia que ejercen las películas de óxido nativo generadas espontáneamente en la superficie de las aleaciones sobre los fenómenos de corrosión de estos sistemas.

Para finalizar, en el último capítulo se ha planteado estudiar el efecto de la modificación de las formulaciones de los recubrimientos sol-gel ensayados anteriormente, mediante la adición de inhibidores de la corrosión ecológicamente aceptables.

Los objetivos del último capítulo se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Síntesis y preparación de recubrimientos sol-gel modificados con nanopartículas de zirconia cargadas con inhibidores de la corrosión.
- Caracterización fisicoquímica y estructural de los geles y los recubrimientos órgano-inorgánicos resultantes.
- Evaluación de las propiedades protectoras de los recubrimientos híbridos modificados cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas de NaCl, utilizando diferentes técnicas de medida y en especial espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y espectroscopía de impedancia electroquímica localizada (LEIS).
- Para alcanzar estos objetivos se han aplicado estrategias de uso habitual de arquitectura molecular e ingeniería cristalina, consistentes en la preparación y la caracterización de los materiales aplicando procesos iterativos para optimizar los procesos de preparación, cambiando las condiciones de síntesis o la relación de componentes añadidos a las formulaciones sol-gel, hasta alcanzar las propiedades deseadas.

Los recubrimientos ensayados en este último capítulo se han modificado con inhibidores de la corrosión, cisteína (L-Cys) y benzotriazol (BTA) y nanopartículas de zirconia, cuya misión era actuar como soporte de dichos inhibidores. El objetivo era diseñar nuevos recubrimientos de protección activa contra la corrosión.

Paralelamente, se ha planteado modificar las formulaciones de los recubrimientos sol-gel anteriormente ensayadas con agentes entrecruzantes como la hexametoximetilmelamina (HMMM) en presencia de catalizadores ácidos, como el ácido p-toluensulfónico (p-TSA), que facilitan la reacción de reticulación de la red órgano-silícica. El propósito de esta última parte de la investigación ha consistido en evaluar la posible mejora de las propiedades

barrera de los recubrimientos sol-gel formulados, producida tras la adición de estos agentes en la red del órgano-polisiloxano.

Capítulo 3

Experimental: materiales y métodos

3.1. SUBSTRATOS METÁLICOS Y PREPARACIÓN SUPERFICIAL.....	97
3.2. PREPARACIÓN DEL HÍBRIDO SOL-GEL ÓRGANO-SILÍCICO.....	97
3.2.1 Nanoencapsulación de inhibidores en la red órgano-silícica	98
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL.....	102
3.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)	102
3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)	102
3.3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	102
3.3.4. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	103
3.3.5. Resonancia magnética nuclear (RMN, ²⁹ Si MAS y ¹³ C CPMAS-RMN)	103
3.3.6 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	103
3.3.7. Microscopía electrónica de barrido y análisis mediante energía dispersiva de rayos X (SEM/EDX). Determinación del espesor de los recubrimientos híbridos.	104
3.3.8. Ensayo de adherencia mediante corte enrejado	104
3.4. ESTUDIOS DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DEL SISTEMA MG-AL/RECUBRIMIENTO EN CONTACTO CON AGUA DE MAR SIMULADA	104
3.4.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	104
3.4.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica localizada a escala milimétrica	105
3.4.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica localizada a escala submicrométrica (LEIS).....	106
3.4.4. Evolución del volumen de hidrógeno formado durante el proceso de corrosión	108
3.5 BIBLIOGRAFÍA.....	109

3.1. Substratos metálicos y preparación superficial

A lo largo de esta investigación se ha trabajado con 3 aleaciones de magnesio diferentes, denominadas AZ31-3Al, AZ31-4Al y AZ61. Las aleaciones, en forma de placas de 3 mm de grosor, se fabricaron mediante forjado y han sido suministradas por Magnesium Elektron. Estas placas se han cortado en forma de probetas cuadradas (2 x 2 cm o 5 x 5 cm) o rectangulares (2 x 3 cm), en función de los ensayos a realizar.

Una vez cortadas, todas probetas se sometieron primeramente a un proceso de desbaste con lijas de carburo de silicio de grano P320 a P2000 y a continuación a una operación de pulido con pasta de diamante de 3 μm y 1 μm . Tras la operación de pulido, dichas muestras se han aclarado con etanol y se han secado con una corriente de aire caliente. Debido a la alta reactividad que presentan las aleaciones de magnesio con la atmósfera, se ha tratado de no dejar pasar más de 1h, desde la finalización de la preparación superficial hasta el recubrimiento de las muestras.

En la Tabla 1 se muestra la composición de las aleaciones, según la información suministrada por el fabricante.

Tabla 1. Composición elemental de las aleaciones de magnesio utilizadas

Aleación	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ca	Mg
AZ31	3,1	0,73	0,25	0,02	0,005	0,001	Bal.
AZ61	6,2	0,74	0,23	0,04	0,004	0,001	Bal.

3.2. Preparación del híbrido sol-gel órgano-silícico

Para la preparación de los geles híbridos órgano-inorgánicos se ha trabajado con cuatro silanos con diferentes grupos funcionales, γ -metacriloxi propiltrimetoxisilano (MAPTMS) (Aldrich), γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) (Aldrich), γ -aminopropiltrimetoxisilano (AMPTMS) (Fluka), y γ -mercaptopropil trimetoxysilano (MPTMS) (Aldrich), los cuales se han utilizado como precursores de la componente orgánica de los geles. Todos

ellos presentaban una pureza igual o mayor del 98% y se han empleado tal y como se recibieron. Como precursor de la componente inorgánica se ha trabajado con el tetrametilortosilicato (TMOS) (98%, Aldrich). Las proporciones molares utilizadas de los precursores orgánico-inorgánico fueron de 1:4, 1:1 y 4:1. Se ha utilizado, así mismo, etanol como disolvente y agua destilada para realizar la hidrólisis. La relación molar de silanos:etanol:agua utilizada ha sido 1:3:3 [1], [2].

Los geles híbridos se depositaron sobre las muestras metálicas, utilizando un ascensor, de forma que se pudiera controlar la velocidad de inmersión y la de ascenso. Las velocidades de inmersión y ascenso utilizadas han sido de 3 mm/s, sin mantener las muestras sumergidas entre las dos acciones. Una vez fuera de la disolución, las muestras se han suspendido verticalmente dentro de una estufa de convección para su curado durante 48h a 60°C.

3.2.1 Nanoencapsulación de inhibidores en la red órgano-silícica

Mediante técnicas de atrapamiento físico o nanoencapsulación, los soles se han modificado con inhibidores de la corrosión. Los inhibidores seleccionados para este estudio han sido benzotriazol o L-cisteína (Figura 1). Se han añadido concentraciones variables del inhibidor, comprendidas entre 0,1% y 0,5% en peso. Como catalizador se ha utilizado ácido acético (HAc) y el pH de los soles se ha mantenido a un valor constante de 4. La mezcla resultante se ha sometido a un proceso de agitación magnética, durante 12h.

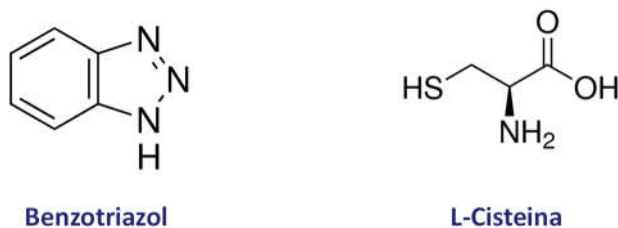


Figura 1. Estructura del benzotriazol y de la L-Cisteína

Con el objetivo de mejorar las propiedades protectoras de los recubrimientos sol-gel, en una segunda fase del estudio, las formulaciones se han modificado durante la etapa sol mediante la adición de 2,4,6-

tris[bis(metoximetil)amino]-1,3,5-triazina (Figura 2), de nombre comercial hexa(metoximetil)melamina (HMMM), en un 30% en peso, sometiendo la mezcla a un proceso de agitación a 240 rpm, durante 30 min a temperatura ambiente. A la mezcla se le han añadido también los inhibidores de la corrosión de la primera parte del estudio (benzotriazol y L-cisteína). Finalmente, antes de recubrir las muestras de las aleaciones de magnesio, se añade a la formulación un 1% en peso de ácido p-toluenesulfónico (p-TSA), (Figura 2). La HMMM es un buen agente entrecruzante y el p-TSA actúa como catalizador ácido de la reacción de reticulación [3], [4].

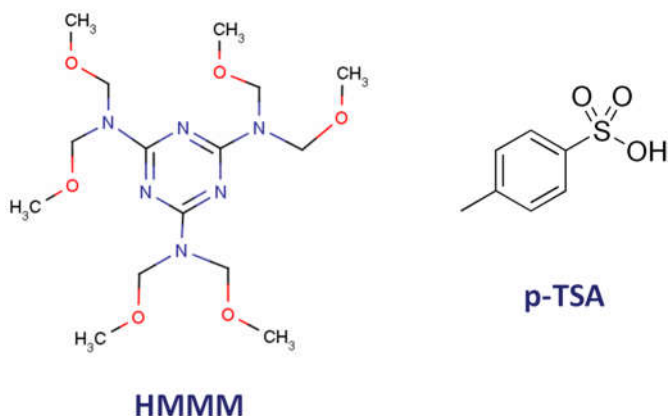


Figura 2. Estructura química de la hexametoximetilmelamina (HMMM) y del ácido p-toluenesulfónico (p-TSA)

En algunas formulaciones se ha añadido, además, un precursor de nanopartículas de zirconia (ZrO_2). El precursor utilizado fue el tetrabutóxido de zirconio (TBZ, Figura 3). Debido que este precursor sufre una hidrólisis muy rápida cuando se encuentra en soluciones alcohólicas-acuosas tienden a formarse flóculos y precipitados de zirconia. La adición de pequeños volúmenes de acetilacetona (Hacac) y agua desionizada permite que los iones Zr^{4+} permanezcan coordinados [5].

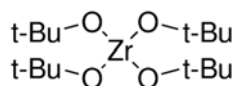


Figura 3. Estructura química del tercbutóxido de zirconio (TBZ)

Las Figuras 4-6 muestran esquemáticamente los procesos de preparación de diferentes formulaciones sol-gel en función de los diferentes aditivos empleados.

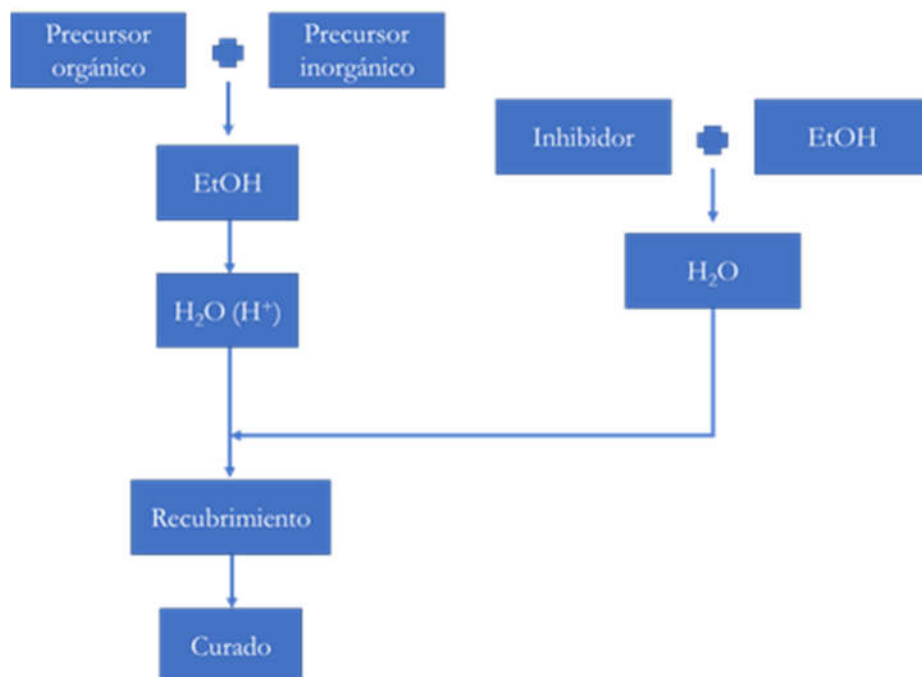


Figura 4. Esquema genérico para la preparación de una formulación de sol-gel híbrido dopado con un inhibidor de la corrosión (BTA o L-Cys)

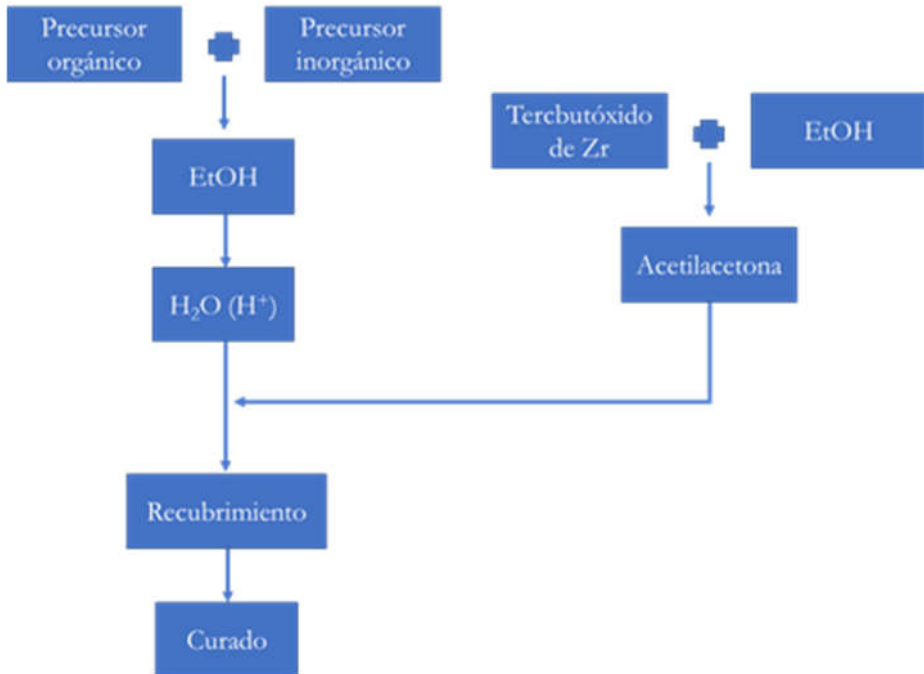


Figura 5. Esquema genérico para la preparación de una formulación de sol-gel híbrido dopado con un precursor de nanopartículas de ZrO₂ utilizando acetilacetona como agente complejante

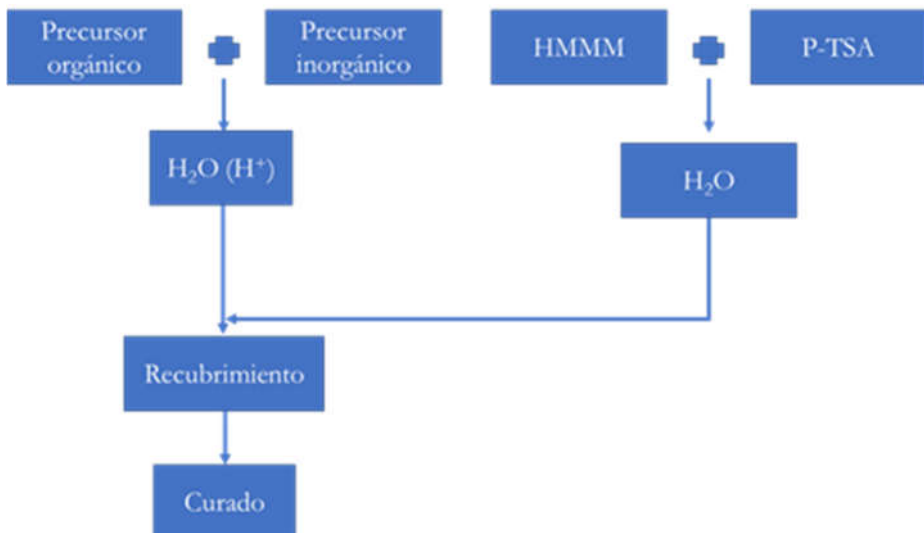


Figura 6. Esquema genérico para la preparación de una formulación de sol-gel híbrido adicionando HMMM como agente entrecruzante y p-TSA como catalizador ácido

3.3. Caracterización de los recubrimientos sol-gel

3.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para estudiar la temperatura a la que comienzan a deteriorarse los recubrimientos se llevó a cabo un análisis termogravimétrico (TGA) que permite determinar la temperatura de degradación del sol-gel. Para realizar estos análisis se vierte el sol sobre una placa Petri y se somete a una operación de secado a 120°C durante 12 horas en una estufa de convección. El monolito resultante se pulveriza en un mortero de ágata y se introducen 5 mg de la muestra en polvo en una barquilla de alúmina. Con esta muestra se realiza el análisis termogravimétrico en un analizador TG-DTA (modelo Q-600, M/S TA Instruments). Alternativamente, se ha utilizado también un Mettler Toledo TGA/SDT A851. Las medidas se realizan en aire en un rango de temperatura comprendido entre 23 y 900°C, a una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10°C/min.

3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Las medidas de difracción de rayos X de los híbridos se llevaron a cabo utilizando un difractómetro Siemens D-5000 con radiación monocromática de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm). Los datos de DRX se recogen a temperatura ambiente sobre el rango de 10°-100° de 2θ y con un paso de 0.02°.

3.3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se han registrado espectros de fotoelectrones utilizando un espectrómetro Fisons MT500 equipado con un analizador de electrones hemisférico (CLAM 2) y una fuente de rayos X con ánodo de magnesio (1253,6 eV), con una potencia de 300 W. Las muestras se fijan en pequeños discos planos en un manipulador XYZ y se colocan en la cámara de análisis. La presión residual de la cámara de análisis se mantiene durante todo el experimento por debajo 10⁻⁸ torr. Los espectros se recogieron cada 20-90 min., dependiendo de las intensidades de pico, a una energía de 20 eV, que es típica de las condiciones de alta resolución. Las intensidades se estimaron calculando el área de cada pico después de restar la señal del fondo utilizando el método Shirley y ajustando la curva experimental a una combinación de componentes Gaussianas y Lorentzianas de proporción variable. Las energías de ligadura fueron ajustadas utilizando el pico del C1s (C-C/C-H) a 284,8 eV. Las

proporciones atómicas se obtuvieron a partir de las relaciones entre las intensidades de los picos y los factores de sensibilidad atómica de referencia [6]. Las medidas se realizan con ángulos de incidencia de 45° con respecto a la superficie de la muestra. Las áreas analizadas son de 1 x 1 mm².

3.3.4. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización estructural de los grupos funcionales presentes en los monolitos sol-gel, una vez curados, se ha realizado mediante espectroscopía infrarroja de Fourier (FTIR). Los espectros correspondientes de muestras de polvo diluidas en KBr anhidro (técnica de pellets) se registraron con un sistema Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR. Los espectros se registran a temperatura ambiente en un rango comprendido entre 400 and 4000 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹. Para cada medida se llevan a cabo 8 barridos.

3.3.5. Resonancia magnética nuclear (RMN, ²⁹Si MAS y ¹³C CPMAS-RMN)

Los experimentos de resonancia magnético nuclear de ²⁹Si y ¹³C se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro de pulso Avance-400 de Bruker. Los espectros se recogieron tras la irradiación de las muestras con pulsos de $\pi/2$ (5- μ s). Las frecuencias de resonancia utilizadas fueron 79,5 y 100,63 MHz (campo magnético de 9,4 T). Para evitar efectos de saturación el tiempo de retardo utilizado fue de 10 s. La velocidad de giro utilizada en los experimentos MAS-RMN fue de 10 kHz. El tiempo de contacto y tiempo de retardo utilizado en los experimentos ¹³C CPMAS-RMN fue de 2 ms y 5 s, respectivamente. Todas las medidas se tomaron a temperatura ambiente utilizando tetrametilsilano (TMS) como estándar externo.

3.3.6 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se recogen imágenes de la superficie de las muestras, tanto desnudas como recubiertas, mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) con un equipo 5100 AFM/SPM de Agilent Technologies. Todas las imágenes (10 x 10 μ m) se toman trabajando en modo de repiqueteo (del inglés "tapping mode") o de amplitud modulada utilizando un cantiléver de Si con una K de 40 N/m y un radio típico de 10 nm de Applied Nanostructures. Las imágenes se obtienen con una resolución de 512 x 512 puntos y se someten a un suavizado de

primer orden. Tras el suavizado, se calcula la rugosidad RMS de las muestras.

3.3.7. Microscopía electrónica de barrido y análisis mediante energía dispersiva de rayos X (SEM/EDX). Determinación del espesor de los recubrimientos híbridos.

La morfología, la composición y el análisis semicuantitativo de los recubrimientos sol-gel se han llevado a cabo con un microscopio de barrido electrónico (SEM) Hitachi S-4800 acoplado a un sistema de microanálisis Oxford EDX. El potencial de aceleración utilizado para realizar el análisis EDX es de 15 keV. El espesor de los recubrimientos sol-gel se determina observando un corte transversal del sistema metal/recubrimiento.

3.3.8. Ensayo de adherencia mediante corte enrejado

La adhesión de los recubrimientos sol-gel a los sustratos de las aleaciones de Mg-Al se ha evaluado mediante el ensayo del corte por enrejado siguiendo el método B de la ASTM D 3359-02, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test". En este ensayo se aplica al recubrimiento un patrón de cortes en dos direcciones perpendiculares para después aplicar una cinta adhesiva sensible a la presión. A continuación, se retira la cinta tirando con un ángulo de 180°. En este ensayo se mide el porcentaje de superficie que queda desnudo debido al desprendimiento del recubrimiento y los resultados se clasifican como sigue: 0B (>65% desprendimiento de recubrimiento); 1B (35–65%); 2B (15–35%); 3B (5–15%); 4B (<5%); y 5B (0%).

3.4. Estudios del comportamiento frente a la corrosión del sistema Mg-Al/recubrimiento en contacto con agua de mar simulada

3.4.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica se realizaron a tiempos que variaron desde 1h a 15 días, con electrolitos de NaCl con concentraciones de 0,6M y 0,006M. El equipo electroquímico utilizado fue un potenciostato/galvanostato Metrohm/EcoChemie Autolab PGSTAT302N equipado con un módulo analizador de respuesta de frecuencia FRA32M

(Figura 7). Los barridos de frecuencia en estos ensayos fueron de 100kHz a 1mHz tomando 10 puntos por década, mientras que la amplitud de la señal sinusoidal de potencial utilizada fue de ± 10 mV respecto al potencial de circuito abierto (OCP). Se ha utilizado una célula electroquímica con una configuración convencional de tres electrodos, un electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado como electrodo de referencia, una espiral de platino como contraelectrodo y las muestras de magnesio como electrodo de trabajo. La superficie del electrodo de trabajo expuesta al electrólito se delimita con una máscara circular de 1 cm de diámetro, fabricada con una cinta adhesiva 3M Model 470 Electroplater's Tape, para evitar problemas de corrosión por resquicios. La celda electroquímica se introduce en una caja de Faraday para evitar interferencias producidas por campos electromagnéticos externos.



Figura 7. Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N utilizado en algunas de las medidas de EIS, METROHM

Los diagramas de impedancia obtenidos se han modelado y analizado utilizando circuitos eléctricos equivalentes y el software comercial de ajuste de datos de impedancia ZView versión 3.3e (Scribner Associates, Inc., Southern Pines, NC, USA).

3.4.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica localizada a escala milimétrica

Para realizar las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica a escala milimétrica se ha utilizado una minicélula electroquímica EC-MiniCell, suministrada por Ibendorf & Co. (Figura 8).

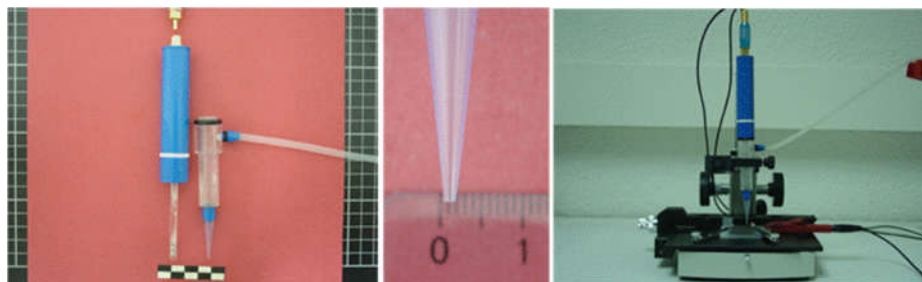


Figura 8. Minicélula electroquímica utilizada para realizar las medidas de impedancia a escala milimétrica

Este dispositivo consta de un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo de platino y un electrolito seleccionable por el científico, en nuestro caso de NaCl 0,6M o 0,006M. Todo el montaje anterior se encuentra confinado en un cuerpo de metacrilato acabado en una punta capilar, que presenta una abertura de 0,725 mm de diámetro. Utilizando este dispositivo se puede estudiar electroquímicamente una superficie de 0,41 mm², lo que permite analizar con una precisión aceptable zonas intactas y perforadas de las muestras.

3.4.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica localizada a escala submicrométrica (LEIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica localizada a escala submicrométrica (LEIS) se llevó a cabo utilizando una estación de barrido electroquímico M370/LEIS370 de Uniscan Instruments, UK, conectada a un potencióstato/galvanostato con analizador de respuesta de frecuencia acoplado UNISCAN 3300 (Figura 9). Las muestras se sumergen en una solución acuosa de NaCl de baja conductividad (0,006 M NaCl, conductividad $\approx 4 \mu\text{S}$). Para la obtención de las medidas de LEIS se aplica una amplitud de señal de $\pm 10 \text{ mV}$ y un rango de frecuencias de 100 KHz a 1 mHz, tomando 5 puntos por década. Los experimentos se llevan a cabo a potencial de circuito abierto (OCP). Con el mismo equipo se obtienen mapas de impedancia electroquímica (LEIM) a frecuencia constante en torno un defecto controlado aplicado artificialmente sobre la superficie del recubrimiento sol-gel, para estudiar su evolución con el tiempo de exposición a la disolución acuosa de cloruro sódico.



Figura 9. Estación de barrido electroquímico M370/LEIS370 acoplada con el potencióstato/galvanostato 3300, UNISCAN

Para realizar las medidas se utiliza un sistema de 5 electrodos, donde el electrodo de trabajo es la muestra a analizar, como electrodo de referencia se utiliza un electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado y como contraelectrodo una espiral de platino. La sonda que barre la superficie de la muestra a analizar consta de una punta de Pt y un anillo de Pt, situado unos 3 mm por encima de la punta, que actúan como electrodos de pseudoreferencia, para medir la corriente alterna localizada entre el anillo y la punta (Figura 10).

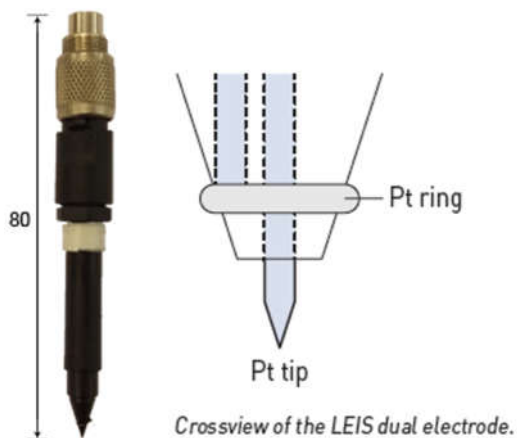


Figura 10. Sonda de barrido U-LEIS370/1 utilizada para la realización de los ensayos de LEIS, UNISCAN

3.4.4. Evolución del volumen de hidrógeno formado durante el proceso de corrosión

Otra de las técnicas utilizadas para estimar la corrosión de las aleaciones de magnesio, bien desnudas o recubiertas con las películas sol-gel, ha consistido en determinar la evolución del volumen de hidrógeno formado durante el proceso de corrosión. Para caracterizar la velocidad de corrosión durante la inmersión en la solución, se cortan probetas cuadradas con unas dimensiones de 2 cm x 2 cm x 0,3 cm y se sumergen en posición vertical en un vaso de precipitados abierto a la atmósfera, que contiene 700 ml de una solución acuosa de NaCl 0,6M que simula el agua de mar. El ensayo se realiza durante 11 días a una temperatura constante de 20 ± 2 °C. En el ensayo se expone toda la superficie de las muestras al agua de mar simulada. Durante la exposición del sistema metal/recubrimiento al medio acuoso, el hidrógeno formado se recoge en una bureta mediante un embudo situado sobre la muestra estudiada, tal como describen Song y col.[7]–[9] (Figura 11).

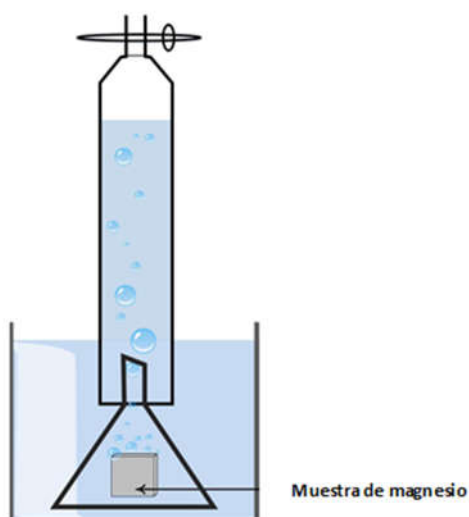


Figura 11. Esquema de la configuración experimental utilizada para determinar la evolución del volumen de hidrógeno formado durante el proceso de corrosión

3.5 Bibliografía

- [1] A. Jiménez-Morales, J. C. Galván, and P. Aranda, "A new silver-ion selective sensor based on a polythiacrown-ether entrapped by sol-gel," *Electrochimica Acta*, vol. 47, no. 13, pp. 2281–2287, May 2002.
- [2] A. Jiménez-Morales, J. C. Galván, P. Aranda, and E. Ruiz-Hitzky, "Hybrid Organic-Inorganic Electrode-Membranes Based on Organo-Polysiloxane/Macrocyclic Systems," *MRS Online Proc. Libr. Arch.*, vol. 519, ed 1998.
- [3] S. S. Pathak, A. S. Khanna, and T. J. M. Sinha, "HMMM cured corrosion resistance waterborne ormosil coating for aluminum alloy," *Prog. Org. Coat.*, vol. 60, no. 3, pp. 211–218, Oct. 2007.
- [4] G. Gupta, S. S. Pathak, and A. S. Khanna, "Anticorrosion performance of eco-friendly silane primer for coil coating applications," *Prog. Org. Coat.*, vol. 74, no. 1, pp. 106–114, May 2012.
- [5] V. Barranco, N. Carmona, J. C. Galván, M. Grobelny, L. Kwiatkowski, and M. A. Villegas, "Electrochemical study of tailored sol-gel thin films as pre-treatment prior to organic coating for AZ91 magnesium alloy," *Prog. Org. Coat.*, vol. 68, no. 4, pp. 347–355, Aug. 2010.
- [6] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, and L. H. Gale, "Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis," *Surf. Interface Anal.*, vol. 3, no. 5, pp. 211–225.
- [7] G. Song, A. Atrens, D. Stjohn, J. Nairn, and Y. Li, "The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl," *Corros. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 855–875, May 1997.
- [8] G. Song, A. Atrens, X. Wu, and B. Zhang, "Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride," *Corros. Sci.*, vol. 40, no. 10, pp. 1769–1791, Oct. 1998.
- [9] G. Song, A. Atrens, and M. Dargusch, "Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D," *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 2, pp. 249–273, Feb. 1998.

Capítulo 4

Aleaciones de mg desnudas: películas de óxido nativo

4.1 INTRODUCCIÓN	113
4.2 OBJETIVOS.....	115
4.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y FÍSICO QUÍMICA DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO	116
4.3.1 Morfología y estructura de la capa exterior de óxido formada sobre aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61 con diferentes condiciones de superficie	116
4.3.2 Química superficial de las aleaciones de magnesio de AZ31 y AZ61 con diferentes condiciones de la superficie	119
4.4 COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO	123
4.4.1. Ensayos de inmersión	123
4.4.1.1 Medidas de la evolución de hidrógeno	123
4.4.1.2 Medidas de impedancia electroquímica	125
4.5 OXIDACIÓN ISOTÉRMICA.....	131
4.6 CONCLUSIONES	134
4.7 BIBLIOGRAFÍA.....	136

4.1 Introducción

El esfuerzo de esta primera etapa de la investigación se ha dirigido hacia el estudio de la influencia que ejercen frente a la corrosión las películas delgadas de óxido nativo, generadas de forma espontánea sobre la superficie de las dos aleaciones comerciales de magnesio AZ31 y AZ61, elegidas para el desarrollo de esta Tesis Doctoral. En este contexto, se ensayaron dos condiciones de acabado superficial diferentes:

- 1) superficie en estado de recepción.
- 2) superficie inmediatamente después de ser pulida a espejo.

Dichas aleaciones se han procesado en fábrica mediante procesos de colada continua de rodillos gemelos (*Twin-roll casting - TRC*). Antes de proceder a los ensayos de caracterización fisicoquímica y estructural y a los estudios del comportamiento frente a la corrosión, las superficies de las muestras en estado de recepción se limpiaron con agua destilada y etanol y se secaron con aire caliente. Las muestras pulidas se desbastaron en seco, aplicándose grados sucesivos de papel abrasivo de carburo de silicio (desde papel P600 hasta P2000), puliéndolas a continuación con pasta de diamante de 3 y 1 μm , respectivamente. A continuación, al igual que con las muestras en estado de recepción, se procedió a limpiar la superficie de las muestras pulidas con agua destilada y etanol y se secaron con aire caliente.

Estas películas delgadas de óxido nativo presentan unos espesores de pocos nanómetros. Para su caracterización se ha utilizado espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) en combinación con técnicas de bombardeo iónico de argón a tiempos variables (técnicas de sputtering). La cinética de oxidación de las aleaciones en aire se evaluó mediante curvas termogravimétricas (TG) y la velocidad de corrosión mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), ensayos gravimétricos y medidas de la evolución del hidrógeno en soluciones de cloruro sódico de distintas agresividades.

En la primera etapa de la investigación desarrollada en la presente Tesis Doctoral, se ha pretendido no sólo estudiar el comportamiento frente a la corrosión de las películas de óxido nativo generadas espontáneamente sobre la superficie de aleaciones comerciales de magnesio AZ31 y AZ61, sino

también el efecto de tratamientos controlados de oxidación isotérmica, aplicados sobre dichas aleaciones, con los que se pretende diseñar y producir capas de óxido de distinto espesor y con distintas propiedades. El objetivo inicial es realizar primero una caracterización profunda de estas películas de óxido para, en base al conocimiento adquirido, dirigir a continuación la investigación hacia la aplicación de recubrimientos protectores de tipo sol-gel, diseñados y desarrollados específicamente para esta Tesis. El objetivo final es conocer la química de la interfase aleación/recubrimiento sol gel y estudiar la influencia que ejercen estas películas de óxido nativo sobre la formación y crecimiento de dichos recubrimientos de bajo espesor, así como la influencia que tienen estas capas de óxido nativo en la protección frente a la corrosión ofrecida por los nuevos recubrimientos sol-gel desarrollados.

Los principales retos con los que se enfrentan las tecnologías asociadas a los procesos sol-gel, aplicadas al diseño y desarrollo de recubrimiento útiles para la protección de aleaciones de magnesio, son las altas actividades químicas de los sustratos de magnesio y, principalmente, los bajos pHs a los que se debe trabajar habitualmente para la preparación de los soles, precursores de la formación del recubrimiento sol-gel. En ocasiones, también puede resultar problemática en los soles la presencia de algunos iones corrosivos como NO_3^- , Cl^- o Ac^- , que pueden provocar el comienzo instantáneo de la corrosión de los sustratos de magnesio, prácticamente desde el primer momento en el que se depositan los soles, sobre la aleación de magnesio. Además, en medios acuosos con pHs ácidos, los sustratos de magnesio presentan una alta reactividad y desprendimiento de burbujas de hidrógeno provenientes de la semi-reacción catódica asociada al proceso corrosivo [1], lo que podría ser un hándicap importante, si se tiene en cuenta el gran contenido en agua que presentan los soles, lo que complica aún más la preparación de revestimientos homogéneos sin poros ni defectos sobre aleaciones de magnesio. Así, por ejemplo, Zhao y col. [2] observaron que para obtener revestimientos cerámicos de biovidrio 45S5 sobre magnesio AZ31, se precisaban pHs próximos a 5. Esta acidez débil es necesaria para obtener geles de estabilidad y uniformidad adecuadas. Pero, por el contrario, los iones de hidrógeno en el gel son muy agresivos para superficies de Mg sin protección y pueden reaccionar con el magnesio. En estas condiciones, como se ha mencionado anteriormente, sobre la superficie del metal se generan burbujas de hidrógeno, que dañan la

estructura del gel y pueden provocar el agrietamiento de los recubrimientos, si éstos se aplican directamente sobre sustratos de magnesio no tratados.

En este capítulo se presenta un resumen de los resultados obtenidos durante las investigaciones realizadas en esta etapa. En las publicaciones 1 y 2 (refs. [1] y [3]), referenciadas en el apéndice 1 de la presente Memoria, se describen detalladamente estos resultados.

La publicación 1 consiste en una revisión de trabajos de investigación recientes, cuyo esfuerzo se ha dirigido hacia la interpretación de la influencia de las películas nativas de óxido sobre el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de magnesio comerciales AZ31 y AZ61 y la cinética de oxidación de estas aleaciones en contacto con aire a 200°C.

En la publicación 2 se estudia:

- El efecto de las películas de óxido generadas espontáneamente, o mediante tratamientos isotérmicos controlados, en la formación de películas híbridas orgánico-inorgánicas de tipo sol-gel depositadas sobre estos sustratos
- La resistencia frente a la corrosión de dichos recubrimientos sol-gel, expuestos en medios acuosos de NaCl de distintas concentraciones.

4.2 Objetivos

El estudio se ha centrado en la determinación de la composición química y de las características fisicoquímicas de las capas de óxido de magnesio presentes en la superficie de aleaciones comerciales Mg–Al, así como en el estudio de algunas propiedades de estas aleaciones, incluyendo su resistencia frente a la corrosión. Así se ha dedicado especial atención hacia los siguientes aspectos:

1. La relación entre el espesor de las películas de óxido formadas espontáneamente sobre la superficie de las aleaciones AZ31 y AZ61 y las propiedades intrínsecas del material. Siendo estas propiedades intrínsecas, las relacionadas con el tipo de aleación del magnesio ensayada, la presencia de partículas de segunda fase segregadas desde la matriz de magnesio y las condiciones de fabricación.

2. La resistencia frente a la corrosión de la película de óxido nativo en soluciones salinas de diferente agresividad.
3. La homogeneidad y la uniformidad de la capa superficial de óxidos, la cual se relaciona íntimamente con la resistencia de las aleaciones de magnesio frente a la oxidación térmica.
4. Los cambios químicos observados en la película superficial de óxido nativo de la aleación de AZ61, inducidos por la oxidación térmica a temperaturas bajas y tiempos cortos, reforzando sus propiedades anticorrosivas.

Se pretende correlacionar los resultados obtenidos en los estudios que se describen en el presente capítulo con los resultados obtenidos posteriormente en investigaciones relacionadas con el estudio del comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos híbridos de tipo sol-gel diseñados específicamente para dar protección a las superficies de estas aleaciones de magnesio, resultados que se presentaran en los siguientes capítulos de esta Memoria de Tesis Doctoral.

4.3 Caracterización estructural y físico química de las aleaciones de magnesio

4.3.1 Morfología y estructura de la capa exterior de óxido formada sobre aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61 con diferentes condiciones de superficie

En la Figura 1 se compara la morfología superficial de muestras en estado de recepción (O) y muestras pulidas (P) de las siguientes aleaciones: AZ31(a, c) y AZ61(b, d). Como puede observarse, la superficie metálica de la muestra de AZ31-O aparece cubierta por un gran número de partículas de precipitados de color blanco (Figura 1a), mientras que estas partículas aparentemente no son visibles en la superficie de la AZ61-O (Figura 1b). En estudios previos [4], mediante análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS) de este tipo de partículas blancas, se observó un aumento del contenido de Al, Zn y Mn y una disminución en el contenido de Mg en comparación con las regiones más oscuras. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las aleaciones en estado de recepción (Figura 1a y 1b) mostraban superficies rugosas y heterogéneas, con características muy diferentes a las que presentaban las superficies pulidas (Figura 1c y 1d).

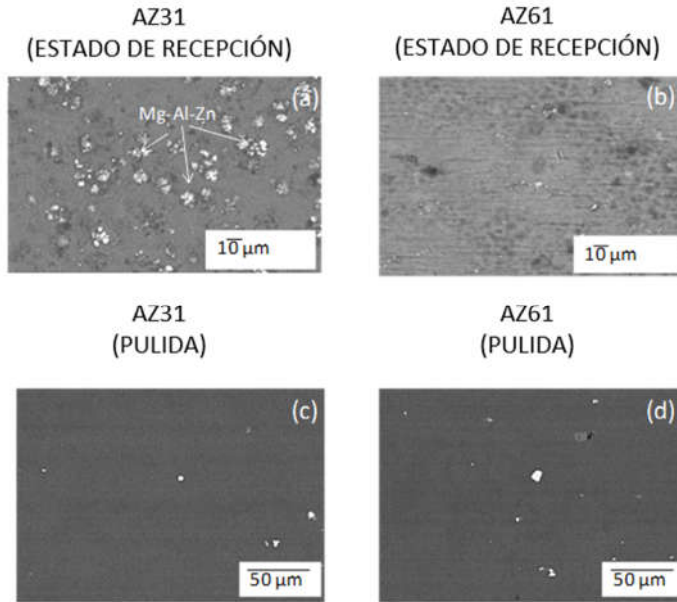


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las superficies de las muestras AZ31-O y AZ61-O (a, b) y AZ31-P y AZ61-P (c, d)

En la Figura 2, se muestran imágenes de AFM donde se observa a escala nanométrica la rugosidad superficial típica que exhiben las muestras ensayadas [5].

La Tabla 1 compara los valores de rugosidad superficial de las muestras AZ31-O y AZ61-O, obtenidos mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), con los correspondientes valores de las muestras AZ31-P y AZ61-P.

Tabla 1. Valores de rugosidad obtenidos mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Los valores promediados a partir de cuatro medidas

MUESTRAS	RMS (nm)
AZ31-O	150.0
AZ61-O	138.6
AZ31-P	7.3
AZ61-P	5.6

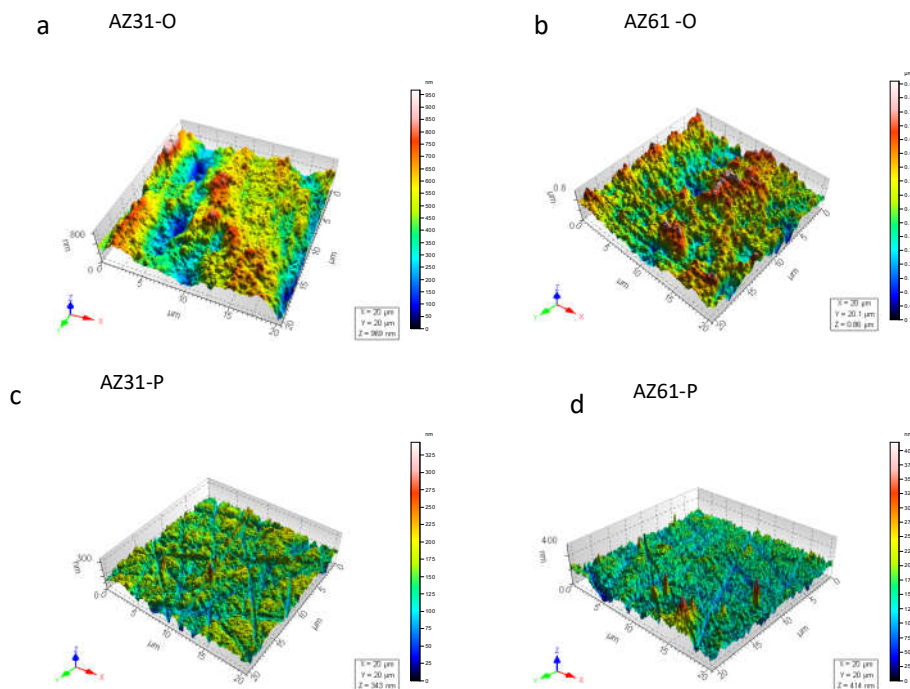


Figura 2. Imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) de las superficies de las muestras AZ31 O y AZ61-O (a, b) y AZ31-P y AZ61-P (c, d) [5].

La Figura 3 muestra imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras AZ31 y AZ61, donde se observa la diferente microestructura de los materiales ensayados. Ambas aleaciones tienen una estructura de grano equiaxial, típica de aleaciones de magnesio obtenidas mediante la técnica de colada continua de rodillos gemelos (TRC). Los tamaños medios de grano son aproximadamente de 5-100 μm (Figura 3a) y 40-100 μm (Figura 3b) para las muestras AZ31 y AZ61, respectivamente. No obstante, en la muestra AZ61 en los límites de grano se observan fases de $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, producidos por precipitación de un eutéctico formado tras sufrir una alta velocidad de enfriamiento. Esto produce la formación de la fase eutéctica altamente microsegregada de forma irregular en límite de grano (eutéctico divorciado) (Figura 3b). Como se observará más adelante, las características microestructurales de estas muestras promueven la formación de puntos de ataque sobre la superficie, cuando éstas se someten a los ensayos de inmersión en soluciones acuosas de NaCl, debido a las

discontinuidades que éstas provocan sobre las películas de óxido nativo. De esta forma, en el caso de la aleación AZ61, las pequeñas cantidades de fase β ($Mg_{17}Al_{12}$), que han precipitado sobre los límites de grano, van a poder actuar como un cátodo galvánico que acelera la corrosión del grano de Mg- α (Figura 3b) [6], [7]. Por el contrario, puede observarse que el elemento aleante Al de la aleación AZ31 se disuelve completamente en la matriz Mg, por lo que no se observan precipitaciones de fase β (Figura 3a). Como se mostrará más adelante, la velocidad de corrosión va a estar fuertemente influenciada por la microestructura de las muestras ensayadas.

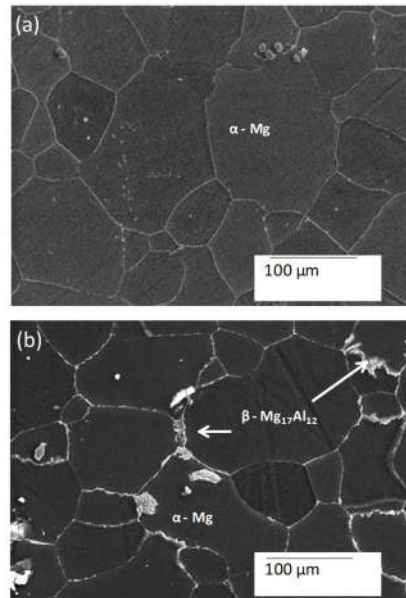


Figura 3. Micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las aleaciones de magnesio AZ31 (a) y AZ61 (b)

4.3.2 Química superficial de las aleaciones de magnesio de AZ31 y AZ61 con diferentes condiciones de la superficie

En la Figura 4 se comparan los espectros de alta resolución XPS C1s (a-d), O 1s (e-h), Mg2p (i-l) y Al2s (m-p) de las películas de óxido formadas espontáneamente sobre la superficie de las aleaciones AZ31 y AZ61 después de 5 minutos de bombardeo iónico con argón. Llama la atención la ausencia

de carbono en la superficie de las muestras (Figura 4a – d). Los espectros O 1s (Figura 4e-h) pueden ajustarse a dos componentes, que incluyen el componente de alta energía de enlace a 533,2 eV correspondientes al Al_2O_3 , en el caso de muestras de AZ61-P (Figura 4e y 4) o MgAl_2O_4 para las muestras AZ31-P, AZ31-O y AZ61-O (Figura 4 g y h) [8] y la baja energía de enlace, más intenso componente a 531,2 eV relativa al MgO [9].

En la muestra AZ31-P se observan dos componentes de similar intensidad en el pico de Mg2p (Figura 4i). El componente de baja energía de enlace a 48,6 eV se atribuye al Mg metálico, mientras que el pico más ancho de alta energía de enlace centrado a 50,8 eV se asocia al óxido de magnesio (MgO). Puede observarse que la relación de la intensidad entre el componente del óxido de magnesio y la intensidad del componente de magnesio metálico es mayor en la superficie de la muestra AZ61-P (Figura 4j) que en la muestra AZ31-P (Figura 4i). Este comportamiento se explica aceptando que el espesor de la película de óxido en la muestra de AZ61-P es mayor. Para las muestras de AZ31-O y AZ61-O, los espectros son bastante similares (Figura 4k y l), conteniendo una sola componente a una energía de enlace de 50,8 eV, asociada a la presencia de magnesio en forma de MgAl_2O_4 [8].

Los espectros Al2s obtenidos sobre las muestras AZ31-P, AZ31-O y AZ61-O muestran un amplio pico centrado entre 119.3 y 119,7 eV (Figura 4m, o y p), respectivamente, asociado a la presencia de óxido o hidróxido de Al. En el espectro obtenido en la muestra de AZ61-P cabe destacar la presencia de una significativa señal asociada al aluminio metálico, que aparece aproximadamente a 117,3 eV, (Figura 4n). La ausencia de una señal específica de aluminio metálico en las muestras AZ31-P, AZ31 O y AZ61-O sugiere que para estas muestras no hay cantidades apreciables de Al^0 ubicadas en la región externa del material (Figura 4 m, o y p). En contraste, el aluminio permanece en estado metálico o libre sobre las capas superficiales de la muestra de AZ61-P (Figura 4n).

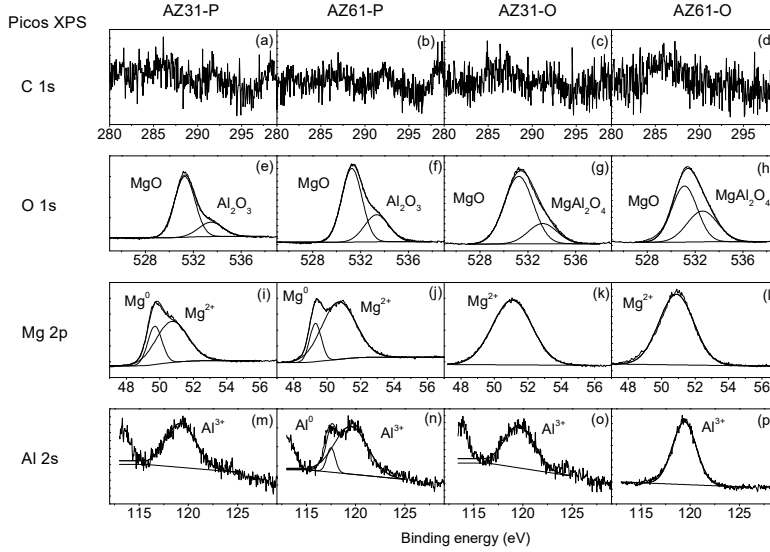


Figura 4. Variación en los picos de alta resolución $C1s$ (a-d), $O1s$ (e-h), $Mg2p$ (i-l) y (m-p) $Al2s$ obtenidos por XPS sobre la superficie de las muestras, después de 5 min de bombardeo iónico con Argón, en función de las condiciones de superficie y del tipo de aleación. (Figura adaptada a partir de la referencia [5])

El espesor de la película de óxido nativo (d_o) sobre la superficie de las muestras de magnesio se calculó mediante la expresión dada por Strohmeier [10]:

$$d_o(nm) = \lambda_{oxide} \sin \theta \ln \left[\frac{(I_{oxide} \times \lambda_{metal} \times N_{metal})}{(I_{metal} \times \lambda_{oxide} \times N_{oxide})} + 1 \right] \quad (1)$$

donde I_{oxide} y I_{metal} denotan la intensidad de los componentes, λ_{metal} y λ_{oxide} las trayectorias libres medias de los fotoelectrones de los átomos del metal y el óxido de metal, θ el ángulo de salida de los electrones analizados, θ es igual 45° en este trabajo y N_{metal} y N_{oxide} corresponden a la densidad numérica del magnesio en el Mg metálico y en la capa superficial. Para la presente investigación se ha utilizado una proporción N_{metal}/N_{oxide} de 1,24 [11]. Los valores λ para el magnesio metálico y para el óxido de magnesio se mantuvieron a 3,0 y 2,6 nm, respectivamente [12]–[14].

La Figura 5 muestra el espesor de la película de óxido calculado a partir de la ecuación (1) para el pico de Mg2p después de 3 minutos y 4,25 minutos (no mostrado en esta Memoria), 5 minutos (Figura 4i y l) y a 6 minutos de bombardeo iónico con argón (no mostrado) en muestras de AZ31-P y AZ61-P y después de 17 min, 20 min, 25 min y 30 min de bombardeo iónico (no mostrado), en muestras de AZ31-O y AZ61-O. Los valores de espesor han sido determinados por extrapolación a tiempo de sputtering cero.

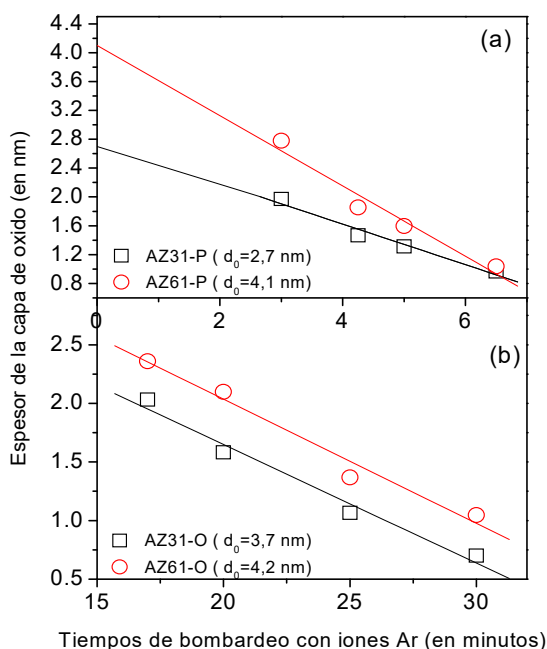


Figura 5. (a) Espesor de la capa de óxido obtenida por XPS en muestras de aleación AZ31-P y AZ61-P y (b) en muestras de AZ31-O y AZ61-O, después del tratamiento mediante bombardeo iónico. (Figura adaptada a partir de la referencia [5])

Del análisis XPS del espesor de la película de óxido se observa que en la muestra de AZ61-P este valor es de unos 2 nm mayor que en la muestra de AZ31-P (Figura 5a). Probablemente, estas diferencias en el espesor de película entre las dos aleaciones están relacionadas con el grado de perfección de las películas de óxido y con las diferencias en la velocidad de

difusión de los productos de la reacción [15]–[17]. Los mayores valores de espesor de película obtenidos con las aleaciones de AZ61, que contienen más aluminio que en la aleación AZ31, pueden estar relacionados con la estructura heterogénea asociada a la precipitación de la fase β sobre los límites de grano (Figura 3b). Por otro lado, conviene hacer notar que la presencia de una capa externa discontinua gruesa de óxidos de magnesio y aluminio en la superficie original de las muestras AZ31 O y AZ61-O ha impedido llevar a cabo la medición del espesor de la película de óxido nativo (Figura 1a, b, Figura 2a y b y Tabla 1).

4.4 Comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de magnesio

A continuación, se describe el efecto de las películas de óxido nativo en soluciones de cloruro sódico a diferentes tiempos de inmersión.

4.4.1 Ensayos de inmersión

4.4.1.1 Medidas de la evolución de hidrógeno

La determinación de la evolución de hidrógeno durante ensayos de inmersión en soluciones acuosas de cloruro sódico es de gran importancia porque este ensayo constituye una medida directa de la velocidad de corrosión. La evolución de hidrógeno depende de la naturaleza y composición de películas de óxido. La Figura 6 muestra las curvas de la evolución de hidrógeno frente al tiempo durante 700 horas de inmersión en soluciones acuosas de cloruro sódico de distinta concentración: NaCl 0,006 M (a, d), NaCl 0,06 M (b, e) y NaCl 0,6 M (c, f). No se observaron diferencias significativas en estas curvas para la muestra de AZ31-P en comparación con la muestra de AZ31-O, independientemente de las concentraciones de cloruro sódico de la solución ensayada (Figura 6a-c). En contraste con el comportamiento observado con la aleación AZ31, durante los ensayos de inmersión en NaCl 0,006 M y 0,06 M, con la aleación AZ61-P se observaron valores de la evolución de hidrógeno significativamente inferiores a los obtenidos con el sustrato AZ61-O (Figura 6d y e). Mientras que en los ensayos de inmersión en NaCl 0,6 M con la muestra AZ61-P los valores obtenidos para la evolución del volumen de hidrógeno desprendido fueron similares a los que se midieron para la muestra AZ61 O (Figura 6f).

En la referencia [1] se discute ampliamente la influencia de las burbujas de hidrógeno adheridas a la superficie expuesta sobre la velocidad de corrosión de las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61 en solución de cloruro sódico. Esta referencia contiene resultados de trabajos de colaboración del doctorando con miembros del equipo investigador de los Proyectos del Plan Nacional en los que ha estado vinculado el presente Proyecto de Tesis Doctoral.

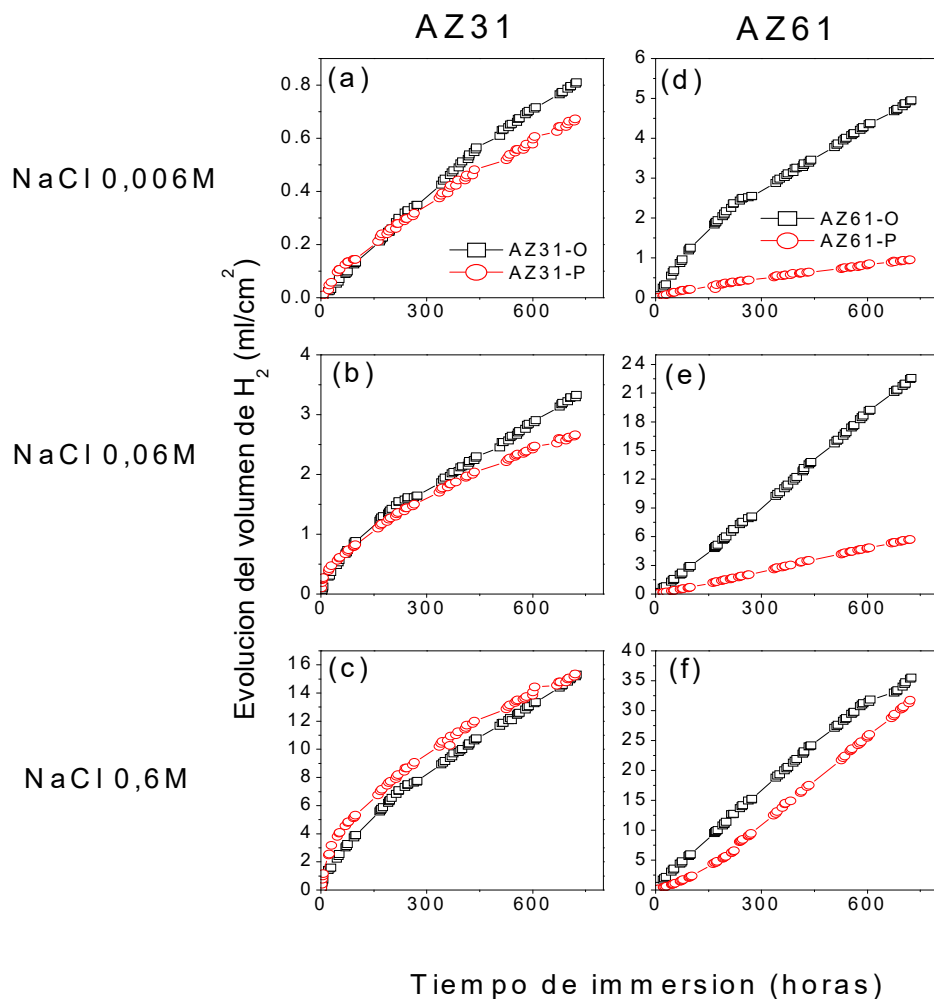


Figura 6. Comparación de la evolución de hidrógeno en función de las condiciones de la superficie y del tipo de la aleación durante 700 horas de inmersión en soluciones salinas con diferentes concentraciones de ion cloruro. (Figura adaptada a partir de la referencia [1])

4.4.1.2 Medidas de impedancia electroquímica

Mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica se ha llevado a cabo un seguimiento de la evolución del proceso de corrosión de las aleaciones AZ31 y AZ61, en función de las condiciones de la superficie. En la Figura 7 se observa que todos los diagramas de Nyquist exhiben un arco capacitivo que ocupa al mismo tiempo las regiones de altas frecuencias y de frecuencias intermedias, seguido por un arco inductivo en la región de bajas frecuencias.

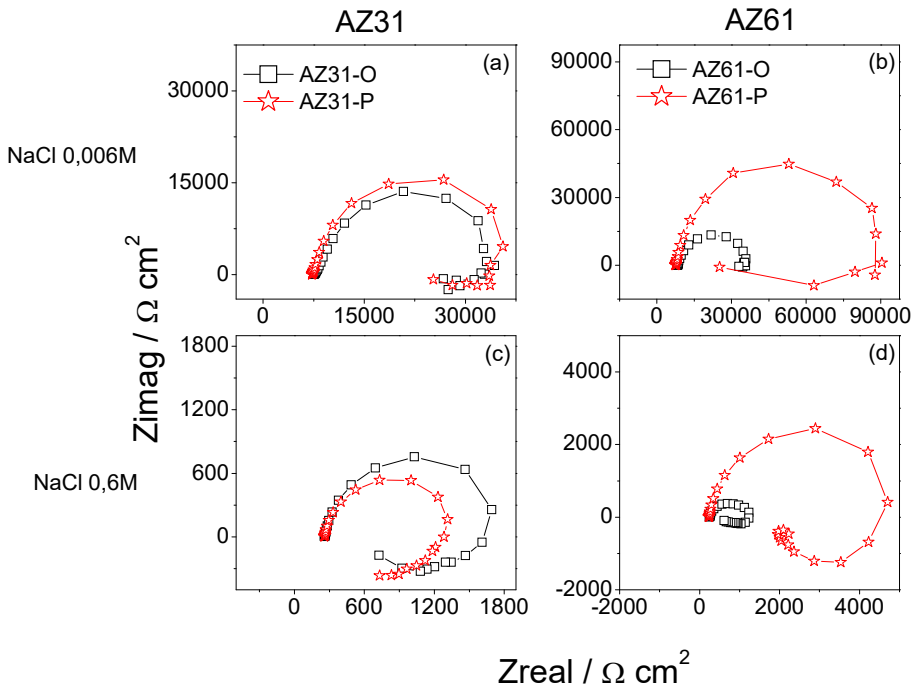


Figura 7. Comparación de los diagramas de Nyquist en función de las condiciones superficiales del sustrato y tipo de aleación, después de 1 día de inmersión en soluciones salinas con dos concentraciones de ion cloruro diferentes

Como primera aproximación, en los estudios de corrosión de aleaciones de magnesio es normal asociar el diámetro del arco capacitivo que se define en las regiones altas y medias frecuencias con la resistencia de transferencia de carga (R_{TC}) del proceso corrosivo [18]–[20], valor que es inversamente

proporcional a la densidad de corriente del proceso de corrosión (i_{corr}), a través de la ecuación de Stern-Geary (2) [21]:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_{TC}} \quad (2)$$

Siendo B una constante de proporcionalidad que depende de las pendientes de Tafel, β_a y β_c . En este trabajo, y debido a la incertidumbre que conlleva la determinación de los valores de β_a a partir de las curvas de polarización en los estudios electroquímicos de aleaciones de magnesio [4], se optó por utilizar la constante B obtenida empíricamente a partir de la correlación existente entre los valores de R_{TC} , determinados mediante medidas de impedancia y datos de pérdida de peso [4]. En estudios previos, se ha justificado la utilización de los valores de B de 65 mV para la aleación AZ31 y de 120 mV para la aleación de AZ61 [22].

La Tabla 2 compara los valores de transferencia de carga (R_{TC}) para muestras de las aleaciones AZ31 y AZ61 en función de las condiciones de la superficie y de la concentración de ion cloruro, después de 1 día de inmersión. Las densidades de corriente de corrosión (mA/cm^2) obtenidas a partir de la ecuación (3) se han convertido en velocidades de corrosión ($\text{mm}/\text{año}$), basándose en la ley de Faraday y en la ecuación [23], [24]:

$$v_{corr} = 22,85 i_{corr} \quad (3)$$

Tabla 2. Variación de los valores de la resistencia de transferencia de carga (R_{TC}) y de la velocidad de corrosión (v_{corr}), en función del tipo de aleación, las condiciones de superficie y la concentración de iones cloruro, para 1 día de inmersión

Muestras	NaCl (mol/l)	R_{TC} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	v_{corr} (mm/año)
AZ31-O	0.006	25000	0,06
AZ31-P		29000	0,05
AZ61-O		28000	0,10
AZ61-P		82000	0,03
AZ31-O	0.6	1500	1,00
AZ31-P		1100	1,30
AZ61-O		1000	2,70
AZ61-P		4000	0,70

No se observaron diferencias significativas entre los valores de v_{corr} de la muestra AZ31-P y la muestra de AZ31-O (Tabla 2). En contraste, sí se observaron diferencias entre las muestras de las aleaciones AZ61. Así, en la Tabla 2 se observa que los valores de la velocidad de corrosión de la muestra AZ61-O son significativamente más bajos que los correspondientes a las muestras de AZ61-P. Es interesante notar que en los ensayos de inmersión en NaCl 0.006 M y en NaCl 0,06 M, tanto los ensayos electroquímicos como las medidas de la evolución de hidrógeno muestran tendencias similares en lo que al comportamiento frente a la corrosión se refiere (Figura 6a, d) y (Figura 6b, e).

Para la correcta interpretación de los diagramas de impedancia se recurre a técnicas de simulación de las reacciones electroquímicas implicadas en los procesos de corrosión. En estas simulaciones se deben considerar tanto la cinética y los mecanismos de los procesos de corrosión como los parámetros fisicoquímicos asociados a estos procesos, mediante la utilización de circuitos eléctricos equivalentes. En la Figura 8 se muestra el circuito equivalente que se ha utilizado en este estudio. Los resultados obtenidos con este circuito son muy satisfactorios cuando se aplican a estudios de impedancia de aleaciones de magnesio en contacto con medios acuosos salinos [25], como es el caso de los diagramas de impedancia mostrados en la Figura 7.

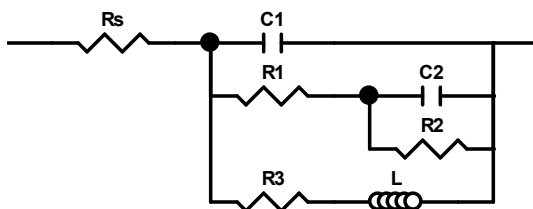


Figura 8. Circuitos eléctrico equivalentes utilizado para la simulación y ajuste de los espectros de impedancia mostrados en la Figura 7

La resistencia R_s se asocia a la resistencia del electrolito. Los condensadores C_1 y C_2 están asociados a la capacidad de las capas de óxido/hidróxido y a la capacidad de la doble capa en la intercara metal/electrólito, respectivamente. R_1 se relaciona con la resistencia asociada a la etapa inicial del proceso de corrosión de la superficie metálica y R_2 representa la resistencia asociada a los procesos que ocurren sobre la superficie de la

aleación de especies intermediarias adsorbidas, formadas en la etapa inicial del proceso de corrosión [26], [27]. Por último, con la bobina L se tiene en cuenta los efectos inductivos asociados a la variación de la extensión de las regiones anódicas activas durante la polarización sinusoidal, y con R3 la resistencia asociada a los cambios ambientales locales (precipitación de geles, presencia de burbujas) junto a las regiones anódica y catódicas [28]. En este trabajo se ha implementado el comportamiento de los condensadores introduciendo en su lugar elementos de fase constante (CPE) [25].

En las fotografías seleccionadas en la Figura 9 se observa que, en la aleación AZ31, se inicia un fenómeno de corrosión filiforme casi inmediatamente después de la inmersión, especialmente en la muestra de AZ31-O. La población de filamentos se expande en menos de un día a través de toda la superficie expuesta. En la aleación de AZ61 el inicio y la evolución de la corrosión filiforme es significativamente más lenta que en la aleación AZ31, y en la muestra AZ61-O los clústeres que se producen durante la propagación de los filamentos no aparecen hasta después de 19 h de inmersión, mientras que en la muestra AZ61-P comienzan a aparecer a las 70 h inmersión. Los pequeños puntos que se observan en la Figura 9 sobre la muestra AZ61-P, después de 1 hora de inmersión corresponden al crecimiento y desprendimiento de burbujas de hidrógeno. En general, se observa que existe una relación cualitativa entre la fracción más grande de las áreas que experimentan procesos corrosivos y las medidas electroquímicas (Figura 9 y Tabla 2).

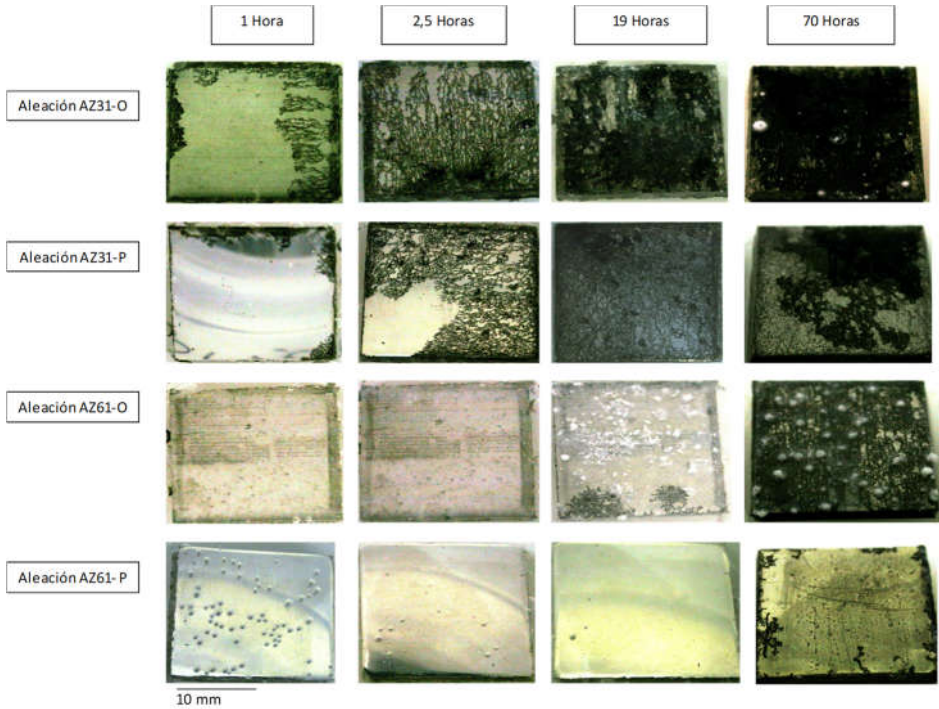


Figura 9. Imágenes fotográficas de la evolución de la morfología de la corrosión con el tiempo de inmersión de las muestras AZ31-O, AZ31-P, AZ61-O y AZ61-P, sumergidas horizontalmente a unos 50 mm por debajo de la superficie de la solución de ensayo. (Figura adaptada a partir de la referencia [29])

Los resultados de los ensayos de inmersión, indican que la resistencia frente a la corrosión la película de óxido nativo formada sobre las muestras de la aleación AZ31-P no es muy diferente a la que poseen las películas de óxido nativo formadas sobre las muestras de AZ31-O (Figura 6c y Tabla 2). Las partículas ricas en aluminio con altos contenidos en manganeso presentes en la superficie de la aleación pueden ser perjudiciales desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión de aleaciones de Mg-Al [30]. El ataque se puede iniciar en puntos cercanos a estas partículas, los cuales pueden actuar como un cátodo galvánico capaz de acelerar la corrosión de la fase α . En el presente trabajo, se ha observado la presencia de abundantes partículas blancas sobre la superficie de la muestra de AZ31-O (Figura 1a), mientras que éstos son prácticamente irrelevantes en la superficie de la muestra AZ31-P (Figura 1b). Curiosamente, los resultados de la corrosión de la aleación AZ31 mostrados en las Figura 6a-c, Figura 7a, c y la Tabla 2 revelan que la presencia o ausencia de estas partículas sobre la superficie de estas

muestras no produce ningún efecto especial. Llama la atención que la velocidad de corrosión de las muestras de AZ61-P es notablemente inferior a la que se determina en las muestras de AZ61-O, durante los 30 días de duración del ensayo de inmersión en NaCl 0,006 y 0,06 M (Figura 6d, e). Esta diferencia puede estar motivada por el fuerte carácter protector que posee la película de óxido que se forma espontáneamente sobre la superficie de la aleación AZ61 pulida, debido a que dicha película de óxidos es mucho más uniforme, homogénea y continua que la que presenta la superficie de las muestras en estado de recepción (Figura 1b y d, Figura 2b y d y Tabla 2). Siempre y cuando estas propiedades no se deterioren con el tiempo durante el ensayo inmersión, dicha película de óxidos prevendrá o ralentizará la acción micro-galvánica, gracias a que esta aleación presenta gran abundancia de fase β (Figura 3b).

Por otro lado, los resultados recogidos en la Tabla 2 muestran que, al primer día de inmersión en las soluciones de cloruro sódico más concentradas (NaCl 0,6 M), la aleación AZ61-P presenta valores de velocidad de corrosión sensiblemente más bajos que las muestras de las aleaciones de AZ31-P. También se observa este efecto en la serie de fotografías mostradas en la Figura 9, donde una gran parte de la superficie de la muestra de AZ61-P conserva durante bastante tiempo su aspecto inicial, mientras que en la superficie de la muestra de AZ31-P aparecen muy pronto signos de corrosión. Comparando estos resultados con los espesores obtenidos mediante XPS para las películas de óxido formadas sobre la superficie de las muestras AZ61-P y AZ31-P, se observa que cuando aumenta el espesor de la película de óxido de magnesio se produce claramente una disminución de los valores de la velocidad de corrosión (Figura 5a). La correspondencia observada entre valores electroquímicos de la velocidad de corrosión y el espesor de la película de óxido nativo sugiere que, de alguna manera, en las primeras etapas de los ensayos de inmersión en la solución de NaCl 0,6 M, la película de óxido nativo controla el ataque corrosivo. Debido al aumento del espesor de la película de óxido se produce una disminución en el porcentaje de puntos activos o áreas desnudas libres de la capa de óxido, inhibiéndose la tendencia que tienen los iones metálicos a pasar desde la superficie reactiva desnuda a la solución acuosa, cuando están estimulados por la presencia de iones Cl^- . Es importante mencionar que, después de un período inicial que no dura más de 7 días, no se observa ningún efecto atribuible a las condiciones iniciales de la superficie de la muestra de AZ61-P (Figura 6f).

4.5 Oxidación isotérmica

Es previsible que algunos de los cambios más importantes observados en la composición y en las características específicas de la superficie metálica de las aleaciones AZ31 y AZ61 afecten sensiblemente a la cinética de oxidación de estas aleaciones a bajas temperaturas. En este sentido, se ha dirigido la atención hacia: (a) una capa muy fina de MgO de sólo algunos nanómetros de espesor, que crece sobre la superficie de las muestras AZ31-P y AZ61-P, y (b) la falta de continuidad de la película de óxido generada sobre la superficie de las muestras AZ31-O y AZ61-O, como resultado de los procesos de fabricación de estas aleaciones mediante técnicas de forjado.

En la Figura 10 puede apreciarse el aumento en masa de las aleaciones tratadas térmicamente. Tras 35-60 min de calentamiento a 200 °C se observa una ganancia en peso muy pequeña, de alrededor de uno 0,6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, que es muy similar en ambas aleaciones. El crecimiento de películas compactas de MgO está controlado por un proceso de difusión en estado sólido a través de las áreas de óxido adherente, seguido por la reacción con el oxígeno en la interfase óxido/gas, por lo que la falta de caminos accesibles para el transporte rápido del Mg puede ser un motivo que explique el buen comportamiento protector que confieren al sustrato metálico estas películas de óxido [16].

Con la ecuación (4) es posible justificar el pequeño aumento de peso obtenido [31]:

$$D_L = 1,0 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-150000}{RT}\right) \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (4)$$

El valor de la difusividad (D_L) del magnesio en la red de MgO a 473 K que se obtiene con esta ecuación efectivamente es muy bajo: $2,67 \times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$.

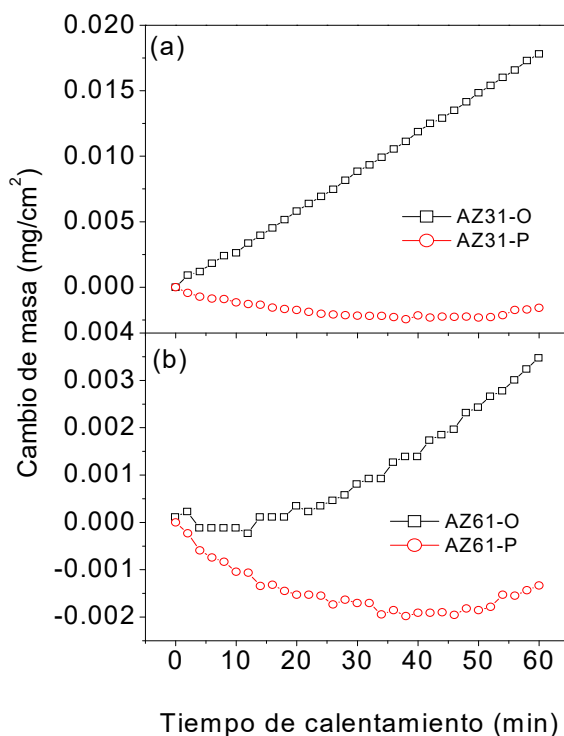


Figura 10. Evolución de la ganancia de peso de las muestras AZ31-O y AZ31-P (a) y AZ61-O y AZ61-P (b), en función del tiempo de oxidación a 200°C en aire. (Figura adaptada a partir de la referencia [4])

No se ha observado este comportamiento en el caso de las muestras AZ31-O y AZ61-O (Figura 10), lo cual sugiere que el aumento en la ganancia de peso con el tiempo de oxidación depende de la condición inicial de la superficie de las aleaciones estudiadas. Como se ha mostrado en la caracterización morfológica de las capas de óxido (apartado 4.2), los valores de rugosidad de las muestras AZ61-O y AZ31-O son más de diez veces mayores que los de las muestras AZ31-P y AZ61-P como puede observarse en la Tabla 1. La diferencia en ganancia de peso con el tiempo de calentamiento, entre las superficies pulidas y las de estado de recepción (Figura 10), puede estar correlacionada con alta heterogeneidad de la capa superficial y probablemente también con la naturaleza defectuosa que presentan estas

capas en las muestras en estado de recepción, comparada con la continuidad de las películas de óxido que se forma sobre las muestras pulidas (Figura 2).

En la Figura 11 se muestra la evolución durante el tratamiento de sputtering del espectro XPS de alta resolución Al2s, obtenido sobre la película de óxido formada en la superficie de las muestras AZ61-O y AZ61-P oxidadas durante 60 minutos en aire a 200°C. Llama la atención la alta intensidad de la señal de Al⁰ en el pico Al2s, obtenido sobre la superficie de la muestra de la AZ61-P después de 5 o a 10 minutos de sputtering (Figura 11f), en comparación con su ausencia en la muestra AZ61-O (Figura 11c y e). Esta diferencia de tendencia sugiere que una gran parte del Al está en estado metálico en las capas subsuperficiales de las muestras AZ61-P oxidadas y como óxido aluminio o especies del tipo MgAl₂O₄ en las capas cercanas a la superficie más externa en el caso de muestras de AZ61-O tratadas térmicamente.

Jeurgens et al. [32] han estudiado la cinética de crecimiento y la evolución de la composición química y de constitución de la película de óxido inicial crecida sobre superficies de Mg-Al de base Mg por oxidación térmica en seco y han observado que en las películas de óxido que han crecido adyacentes a la intercara sustrato metálico/capa óxido, los sitios intersticiales estaban preferencialmente ocupados por cationes Al. En el presente estudio, se especula que la capa de óxido nativo homogénea, uniforme y compacta presente sobre la superficie de las probetas pulidas (Figura 2c y 2d) inhibe significativamente la oxidación o la difusión en estado sólido del Al aleante a las temperaturas tiempos de exposición elegidos en nuestro estudio, inhibiendo el crecimiento de especies de tipo Al₂O₃ o MgAl₂O₄ [1].

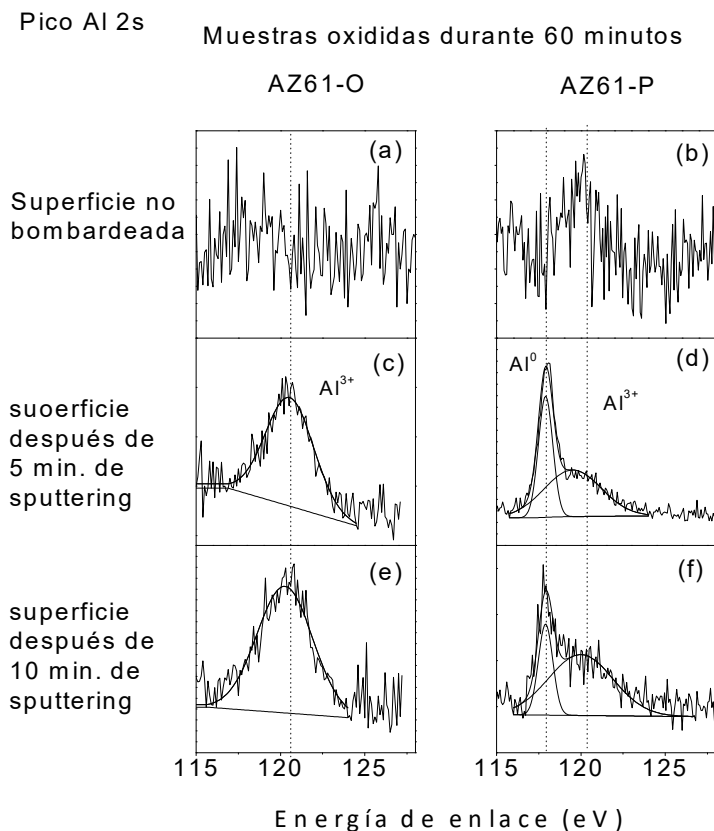


Figura 11. Variación del pico de alta resolución Al2s obtenido en el análisis superficial mediante XPS de muestras de la aleación AZ61 en estado de recepción y pulidas (AZ61-O y AZ61-P), en función del tiempo de sputtering. Previamente las dos muestras se han sometido a un tratamiento de oxidación isotérmica durante 60 minutos. (Figuras adaptadas a partir de las referencias [1], [17])

4.6 Conclusiones

1. La película de óxido nativo que se desarrolla espontáneamente sobre las muestras de AZ61 pulidas posee un fuerte carácter protector. Los resultados obtenidos indican que esta película es mucho más perfecta y protectora que la película superficial de la misma aleación ensayada en estado de recepción. Las propiedades de esta película previenen el desarrollo de los rápidos procesos de corrosión micro-galvánica que se producen, como consecuencia de la presencia de dos fases en la aleación de AZ61, cuando las muestras se ponen en contacto con soluciones salinas diluidas de diferentes concentraciones (NaCl 0,006 M y 0,06 M).

2. Se ha demostrado que la película de óxido nativo presenta propiedades protectoras beneficiosas, al menos durante las primeras horas e incluso días de los ensayos de corrosión, cuando la aleación se pone en contacto con medios altamente agresivos, como es el caso de la solución de NaCl de 0.6 M.
3. En contraste con la aleación AZ61, es importante mencionar que, en general, sobre la aleación AZ31 no se observa ningún efecto beneficioso en relación a posibles propiedades anticorrosivas atribuibles a las películas de óxido nativo generadas sobre esta aleación.
4. Los resultados obtenidos sugieren que puede existir algún tipo de correlación entre el espesor de la película de óxido nativo formada sobre las superficies pulidas y sus propiedades protectoras. A partir de las determinaciones de XPS, se deduce que la película de óxido formada sobre la aleación AZ61 pulida es unos 1.4 nm más gruesa que en la aleación AZ31.
5. El diferente comportamiento observado tras la oxidación isotérmica a 200°C entre las superficies pulidas y las tratadas térmicamente que estaban en estado de recepción puede estar relacionado con la alta heterogeneidad y probablemente con la naturaleza defectuosa de la capa de óxidos superficial presente sobre estas últimas muestras, en comparación con la película de óxido nativo más uniforme, homogénea y continua que se genera durante el tratamiento térmico sobre las superficies pulidas.
6. La capa de óxido nativo presente sobre la superficie de las aleaciones pulidas inhibe significativamente la oxidación y la difusión en estado sólido del elemento aleante (el aluminio), durante los tiempos de exposición y las temperaturas elegidas en este estudio, reduciendo los efectos adversos sobre las propiedades protectoras asociadas al crecimiento de especies de Al_2O_3 o MgAl_2O_4 .

4.7 Bibliografía

- [1] S. Feliu, F. R. García-Galvan, I. Llorente, L. Diaz, and J. Simancas, "Influence of hydrogen bubbles adhering to the exposed surface on the corrosion rate of magnesium alloys AZ31 and AZ61 in sodium chloride solution," *Mater. Corros.*, vol. 68, no. 6, pp. 651–663.
- [2] H. Zhao S. Cai, S. Niu, R. Zhang, X. Wu, G. Xu and Z. Dinga , "The influence of alkali pretreatments of AZ31 magnesium alloys on bonding of bioglass–ceramic coatings and corrosion resistance for biomedical applications," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, Part B, pp. 4590–4600, Apr. 2015.
- [3] M. C. Delgado, F. R. García-Galvan, and V. B. and S. F. Batlle, "A Measuring Approach to Assess the Corrosion Rate of Magnesium Alloys Using Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Magnes. Alloys*, 2017.
- [4] S. Feliu, A. Samaniego, V. Barranco, A. A. El-Hadad, I. Llorente, and P. Adeva, "The effect of low temperature heat treatment on surface chemistry and corrosion resistance of commercial magnesium alloys AZ31 and AZ61 in 0.6MNaCl solution," *Corros. Sci.*, vol. 80, pp. 461–472, Mar. 2014.
- [5] S. Feliu, A. A. El Hadad, V. Barranco, I. Llorente, F. R. García-Galván, A. Jiménez-Morales and J. C. Galván, Native Oxide Films on AZ31 and AZ61 Commercial Magnesium Alloys – Corrosion Behaviour, Effect on Isothermal Oxidation and Sol–gel Thin Film Formation. Intech, 2015.
- [6] G. Song and A. Atrens, "Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 5, no. 12, pp. 837–858.
- [7] M. Liu, P. Schmutz, P. J. Uggowitzer, G. Song, and A. Atrens, "The influence of yttrium (Y) on the corrosion of Mg–Y binary alloys," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 11, pp. 3687–3701, Nov. 2010.
- [8] S. Feliu, C. Maffiotte, J. C. Galván, A. Pardo, M. Concepcion Merino, and R. Arrabal, "The application of x-ray photoelectron spectroscopy in understanding corrosion mechanisms of magnesium and Mg–Al alloys," *Open Surf. Sci. J.*, vol. 3, pp. 1–14, 2011.

- [9]J. Kim, K. C. Wong, P. C. Wong, S. A. Kulinich, J. B. Metson, and K. A. R. Mitchell, "Characterization of AZ91 magnesium alloy and organosilane adsorption on its surface," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 9, pp. 4197–4207, Feb. 2007.
- [10]B. R. Strohmeier, "An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys," *Surf. Interface Anal.*, vol. 15, no. 1, pp. 51–56.
- [11]M. Liu, S. Zanna, H. Ardelean, I. Frateur, P. Schmutz, G. Song, A. Atrens and P. Marcus, "A first quantitative XPS study of the surface films formed, by exposure to water, on Mg and on the Mg–Al intermetallics: Al₃Mg₂ and Mg₁₇Al₁₂," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 5, pp. 1115–1127, May 2009.
- [12]S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, "Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range," *Surf. Interface Anal.*, vol. 21, no. 3, pp. 165–176.
- [13]A. Akkerman, T. Boutboul, A. Breskin, R. Chechik, A. Gibrekhterman, and Y. Lifshitz, "Inelastic Electron Interactions in the Energy Range 50 eV to 10 keV in Insulators: Alkali Halides and Metal Oxides," *Phys. Status Solidi B*, vol. 198, no. 2, pp. 769–784.
- [14]C. J. Powell and A. Jablonski, "NIST electron inelastic-mean-free-path database," *NIST Stand. Ref. Database*, vol. 71, 2010.
- [15]N. S. McIntyre and C. Chen, "Role of impurities on Mg surfaces under ambient exposure conditions," *Corros. Sci.*, vol. 40, no. 10, pp. 1697–1709, Oct. 1998.
- [16]F. Czerwinski, "The oxidation behaviour of an AZ91D magnesium alloy at high temperatures," *Acta Mater.*, vol. 50, no. 10, pp. 2639–2654, Jun. 2002.
- [17]S. Feliu and M. J. Bartolomé, "Influence of alloying elements and etching treatment on the passivating films formed on aluminium alloys," *Surf. Interface Anal.*, vol. 39, no. 4, pp. 304–316.
- [18]S. Mathieu, C. Rapin, J. Hazan, and P. Steinmetz, "Corrosion behaviour of high pressure die-cast and semi-solid cast AZ91D alloys," *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 12, pp. 2737–2756, Dec. 2002.

- [19]N. Pebere, C. Riera, and F. Dabosi, "Investigation of magnesium corrosion in aerated sodium sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 35, no. 2, pp. 555–561, Feb. 1990.
- [20]G. L. Makar and J. Kruger, "Corrosion Studies of Rapidly Solidified Magnesium Alloys," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 2, pp. 414–421, Jan. 1990.
- [21]M. Stern and A. L. Geary, "Electrochemical Polarization I . A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, no. 1, pp. 56–63, Jan. 1957.
- [22]S. Feliu, C. Maffiotte, A. Samaniego, J. C. Galván, and V. Barranco, "Effect of the chemistry and structure of the native oxide surface film on the corrosion properties of commercial AZ31 and AZ61 alloys," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 20, pp. 8558–8568, Aug. 2011.
- [23]A. Atrens, G.-L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, and M. S. Dargusch, "Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 17, no. 4, pp. 400–453, Apr. 2015.
- [24]M. C. Delgado, F. R. García-Galvan, I. Llorente, P. Pérez, P. Adeva, and S. Feliu, "Influence of aluminium enrichment in the near-surface region of commercial twin-roll cast AZ31 alloys on their corrosion behaviour," *Corros. Sci.*, vol. 123, no. Supplement C, pp. 182–196, Jul. 2017.
- [25]A. D. King, N. Birbilis, and J. R. Scully, "Accurate Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study," *Electrochimica Acta*, vol. 121, pp. 394–406, Mar. 2014.
- [26]E. K. Brooks, S. Der, and M. T. Ehrensberger, "Corrosion and mechanical performance of AZ91 exposed to simulated inflammatory conditions," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 60, pp. 427–436, Mar. 2016.
- [27]J. N. Murray, P. J. Moran, and E. Gileadi, "Utilization of the Specific Pseudocapacitance for Determination of the Area of Corroding Steel Surfaces," *CORROSION*, vol. 44, no. 8, pp. 533–538, Aug. 1988.

- [28]M. Curioni, F. Scenini, T. Monetta, and F. Bellucci, "Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rate of magnesium investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging," *Electrochimica Acta*, vol. 166, pp. 372–384, Jun. 2015.
- [29]A. Samaniego, I. Llorente, and S. Feliu, "Combined effect of composition and surface condition on corrosion behaviour of magnesium alloys AZ31 and AZ61," *Corros. Sci.*, vol. 68, pp. 66–71, Mar. 2013.
- [30]R. Zeng, J. Zhang, W. Huang, W. Dietzel, K. U., Kainer, C. Blawert and W. Ke, "Review of studies on corrosion of magnesium alloys," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 16, pp. s763–s771, Jun. 2006.
- [31]C. Lea and C. Molinari, "Magnesium diffusion, surface segregation and oxidation in Al-Mg alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 7, pp. 2336–2352, Jul. 1984.
- [32]L. P. H. Jeurgens, M. S. Vinodh, and E. J. Mittemeijer, "Initial oxide-film growth on Mg-based MgAl alloys at room temperature," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 17, pp. 4621–4634, Oct. 2008.

Capítulo 5

Aleaciones de Mg desnudas: Enriquecimiento superficial en Al

5.1. INTRODUCCIÓN	143
5.2. OBJETIVOS.....	145
5.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES	146
5.4. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS.....	151
5.4.1. Potenciales de circuito abierto (OCP).....	151
5.4.2. Curvas de polarización potenciodinámica.....	152
5.4.3. Medidas de impedancia electroquímica	153
5.5. MEDIDAS DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO	166
5.6. CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN	169
5.6.1. Morfología y composición de los productos de corrosión	169
5.7. CONCLUSIONES	172
5.8. BIBLIOGRAFÍA.....	173

5.1 Introducción

En la producción convencional de láminas de aleación de magnesio, se requieren muchos pases de laminación y ciclos de recocido a alta temperatura para lograr láminas delgadas con una microestructura óptima [1]. La colada continua de rodillos gemelos (Twin-roll casting - TRC), que combina colada y laminado en caliente en un proceso de una sola etapa [2], [3], se ha aplicado con éxito para producir láminas de aleación de magnesio a un coste reducido [4]. Las velocidades de solidificación rápidas logradas en el proceso de TRC tienen una influencia directa en la microestructura de la aleación, especialmente con respecto al tamaño y la distribución de los compuestos intermetálicos que posteriormente, en condiciones de servicio, ejercen una gran influencia en el comportamiento frente a la corrosión de la aleación [1], [4]. Sin embargo, hasta la fecha se han realizado pocas investigaciones sobre la presencia de nanocapas enriquecidas en aluminio en la región cercana a la superficie, como resultado de cambios en el proceso de fabricación y en cómo estos cambios de composición pueden afectar al rendimiento frente a la corrosión de las aleaciones comerciales AZ31.

Como ya se ha visto en el capítulo anterior, la corrosión de las aleaciones de Mg, además de estar afectada por la composición de la aleación y la microestructura [5]–[7], frecuentemente está controlada por la naturaleza protectora de las capas de corrosión que se forman cuando el metal está en contacto con la atmósfera o con soluciones acuosas [8]–[11]. Según predicen los modelos termodinámicos, los iones Mg^{2+} se unen a los aniones de hidróxido producidos en la reacción catódica. En consecuencia, las capas externas de productos de corrosión, compuestas principalmente de $Mg(OH)_2$, crecen rápidamente durante la exposición a medios acuosos [12]–[14]. Las películas superficiales formadas tienen una estructura de bicapa, que consiste en una nanocapa interna de MgO (~2,5 nm) y una capa externa porosa de $Mg(OH)_2$ de mayor espesor [10], [15], [16]. En condiciones atmosféricas, los carbonatos de magnesio forman parte de los productos de corrosión [10], [15]–[17]. Desgraciadamente, existe muy poca información relacionada con la química de la superficie y las capas de productos de corrosión y, todavía no se han adquirido muchos conocimientos sobre la influencia que tienen estas capas sobre el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de magnesio [18].

Se ha sugerido que la microestructura de las aleaciones de magnesio influye directamente sobre la formación de productos de corrosión, gracias a lo cual se pueden producir capas de productos de corrosión con propiedades protectoras mejoradas [19]–[21]. Hemos observado que la corrosión microgalvánica acelerada, que surge a consecuencia de la presencia de la fase β en la aleación AZ61, promueve la precipitación de especies de tipo hidróxido de magnesio. Por el contrario, la ausencia de esta fase en la aleación AZ31 da como resultado una reducción significativa en la velocidad de corrosión, lo que se asocia a la formación de compuestos de magnesio que contienen carbonato.

La evaluación mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) sugieren que la capa superficial de productos de corrosión enriquecida en carbonato produce un efecto protector interesante [19]–[21]. En consecuencia, deberá estudiarse con más detalle la composición de estos productos de corrosión [22]. Debido a que la naturaleza del sustrato puede inducir cambios composicionales en la capa de productos de corrosión formada [19]–[21], este capítulo se ha centrado en el estudio del efecto del enriquecimiento en Al de las capas más externas, formadas durante el proceso de fabricación de la aleación de magnesio AZ31, en el crecimiento de productos de corrosión con propiedades protectoras diversas.

El motivo principal de la investigación que se va a describir en el presente capítulo ha estado marcado por un hecho puntual que no estaba contemplado en el plan inicial de trabajo de esta Tesis Doctoral. El motivo está relacionado con las excelentes propiedades frente a la corrosión que mostró una partida de la aleación AZ31 suministrada por el fabricante. Desafortunadamente, las siguientes partidas volvieron a tener las mismas propiedades que las anteriores, lo que generó cierta alarma entre los grupos de investigación que trabajan en el CENIM con el proveedor de esta aleación. Estos grupos no trabajan sólo en temas relacionados con la corrosión, sino también en otros aspectos relacionados con aplicaciones biomédicas o con la metalurgia física y la metalurgia mecánica de esta aleación. Este hecho, nos hizo abordar con profundidad el problema para tratar de buscar una explicación científica a los resultados anómalos encontrados en esa partida.

Como ya se ha mencionado al principio de este capítulo, las aleaciones de magnesio objeto de este estudio se han fabricado mediante procesos de

colada continua de rodillos gemelos. Este método combina procesos de colada y laminado en caliente en una sola etapa [2], [3]. La experiencia acumulada durante los estudios de oxidación isotérmica controlada, descritos en el capítulo anterior, nos indujo a pensar que la partida de la aleación AZ31 que mostraba propiedades anómalas había sufrido durante su fabricación cierta sensibilización térmica, provocada por un sobrecalentamiento de los rodillos durante el proceso de laminación en caliente. Previsiblemente, durante el proceso de fabricación podría haber difundido Al hacia la superficie dando lugar a la formación de capas enriquecidas en aluminio justo en la región más externa. Estos cambios composicionales en la superficie podrían producir, a su vez, cambios en el comportamiento frente a la corrosión de estas aleaciones comerciales de magnesio AZ31.

En el trabajo 3, referenciado en el apéndice 1 de la presente Memoria, se han publicado los resultados obtenidos en esta parte del estudio. En este capítulo se resumen estos resultados, junto a los cuales se han añadido, además, a título comparativo, resultados aún no publicados, obtenidos en estudios realizados en paralelo con la aleación de magnesio AZ61 en el contexto de esta Tesis Doctoral y algunos resultados de trabajos realizados por el doctorando en colaboración con miembros del equipo investigador de los Proyectos del Plan Nacional en los que ha estado vinculado el presente Proyecto de Tesis Doctoral [23], [24].

5.2 Objetivos

Debido a que la disolución de magnesio y el pH del electrolito en la interfase sólido/líquido en la zona adyacente a la superficie metálica juegan un papel importante sobre la composición química de los productos de corrosión [19]–[21], el objetivo de esta parte de la investigación ha sido:

- a) Estudiar el efecto que tiene el enriquecimiento en aluminio de las capas más externas de la aleación AZ31 TRC sobre los procesos de corrosión en una solución de NaCl 0,6M
- b) Estudiar si existe una correlación entre la presencia de la capa enriquecida con Al en la superficie de las aleaciones AZ31 TRC, la composición química resultante y las propiedades protectoras de las capas de productos de corrosión formados.

5.3 Caracterización microestructural de las aleaciones

Las composiciones elementales de las superficies de las dos aleaciones AZ31 se ha determinado mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF), analizando un espesor de aproximadamente 10 μm . En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos. Por conveniencia, a lo largo de este trabajo, las aleaciones con 3,0 y 3,9% en peso de aluminio se han denominado AZ31-3Al y AZ31-4Al, respectivamente. En la Tabla 2 se dan las composiciones de todo el volumen de cada una de las muestras, determinadas mediante espectrometría de absorción atómica (AAS). Los resultados de XRF y AAS (Tabla 1 y Tabla 2) muestran que el contenido de Al en la superficie de la aleación AZ31-4Al es mayor que el que poseen en todo su volumen. En el caso de la aleación AZ31-3Al, los contenidos de Al en la superficie y en el volumen son similares. Lo mismo ocurre con la aleación AZ61 (resultados no mostrados en esta Memoria). Como ya se ha indicado anteriormente, tanto las muestras de la aleación AZ31 como las de la AZ61 fueron suministradas por Magnesium Elektron Ltd, Reino Unido y se obtuvieron en fábrica mediante un proceso de moldeo de doble rodillo. La empresa suministradora no proporcionó información sobre parámetros de procesamiento, tales como velocidad, temperatura y presión.

Tabla 1. Composición química superficial (% en peso) determinada por fluorescencia de rayos X y designación de las aleaciones AZ31 objeto de este estudio

Muestra	Mg	Al	Zn	Mn
AZ31-3Al	95,8	3,0	1,0	0,2
AZ31-4Al	94,8	3,9	1,1	0,2

Tabla 2. Composición química de todo el volumen de muestra (% en peso) determinada por espectrometría de absorción atómica de las aleaciones AZ31 objeto de este estudio

Muestra	Mg	Al	Zn
AZ31-3Al	96,0	2,8	1,2
AZ31-4Al	96,2	3,0	0,8

La Figura 1 muestra micrografías donde se observa la microestructura, obtenidas mediante microscopía óptica, de las aleaciones AZ31-3Al (a), AZ31-4Al (b) y AZ61 (c). Las tres aleaciones muestran una estructura de

granos equiaxiales típica de muestras de magnesio forjado. En las aleaciones AZ31-3Al y AZ31-4Al no se observaron diferencias significativas relativas a la morfología y al tamaño de grano. El tamaño medio de grano de las aleaciones AZ31-3Al y AZ31-4Al está dentro de un rango de 16 a 18 μm , mientras que la AZ61 presenta un tamaño de grano mayor, en torno a 24 μm .

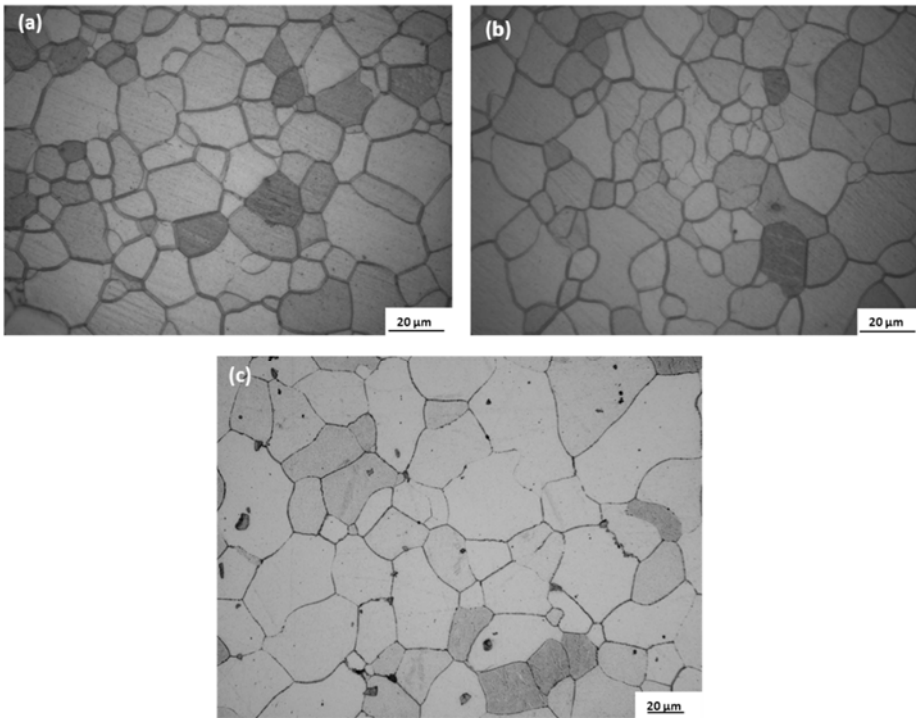


Figura 1. Imágenes de microscopía óptica de las muestras AZ31-3Al (a), AZ31-4Al (b) y AZ61 (c)

En las micrografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido mostradas en la Figura 2 pueden observarse las diferencias entre el tamaño y la densidad de una segunda fase por superficie de muestra. La microestructura de las dos muestras de AZ31 consiste en una matriz de α -Mg con aluminio en solución sólida, en la cual no se observan precipitados intermetálicos en los bordes de grano. En las muestras de las aleaciones AZ31 se aprecia la distribución aleatoria de un pequeño número de partículas de una segunda fase. Comparando las muestras AZ31-3Al y AZ31-4Al se puede apreciar que el tamaño y número de partículas en la superficie no varía de forma significativa con el contenido en Al. El análisis de la superficie de las muestras de la aleación AZ61, en cambio, muestra la

existencia de una fase eutéctica $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ distribuida de forma irregular sobre los bordes de grano.

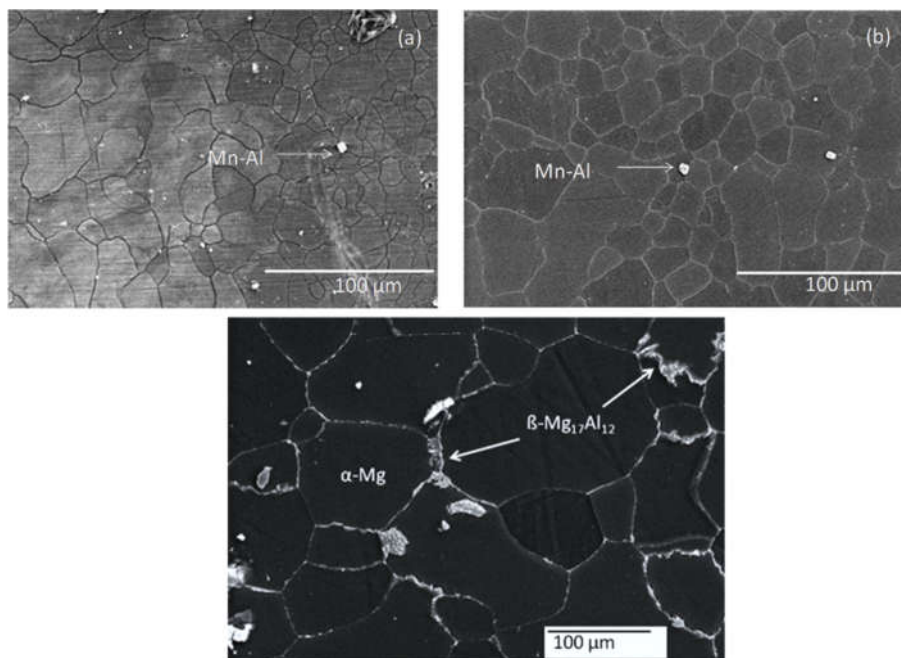


Figura 2. Micrografías de SEM de las muestras AZ31-3Al (a), AZ31-4Al (b) y AZ61 (c)

Estas fases presentes en las aleaciones AZ31 a menudo actúan como sitios promotores de ataque en la superficie de las muestras cuando se exponen a alguna solución agresiva, debido a discontinuidades que provoca su presencia en la capa de óxido. En el caso de la aleación AZ61, la fase β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), presente en los bordes de grano, puede actuar como un cátodo galvánico que acelera la corrosión de los granos de fase α [25], [26]. En las muestras de AZ31 el aluminio está casi completamente disuelto en la fase α de la matriz de Mg y no se observa precipitación de fase β .

Como se explicará más adelante, la velocidad de corrosión de todas las muestras estudiadas está fuertemente influenciada por estas diferencias microestructurales.

La Figura 3 muestra las micrografías obtenidas con electrones retrodispersados (BSE) de las secciones transversales de las superficies de las aleaciones estudiadas, así como la relación atómica $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}) \times 100$ obtenida mediante microanálisis EDX a 20kV. Los resultados de microanálisis

que aparecen en la Figura 3c se calcularon haciendo una media de tres perfiles y muestran de forma clara que se produce un enriquecimiento en Al según nos acercamos a la superficie de la muestra en la aleación AZ31-4Al. Este contenido en Al en la zona enriquecida es superior a la relación obtenida para todo el volumen de muestra de las aleaciones AZ31-4Al, ya que la relación $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}) \times 100$ cambia de 3 a 4 a lo largo de $10\ \mu\text{m}$ de la sección transversal de la zona más externa de esta aleación. Sin embargo, en el caso de la muestra AZ31-3Al la relación atómica $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Mg}) \times 100$ nunca supera el valor de 3.

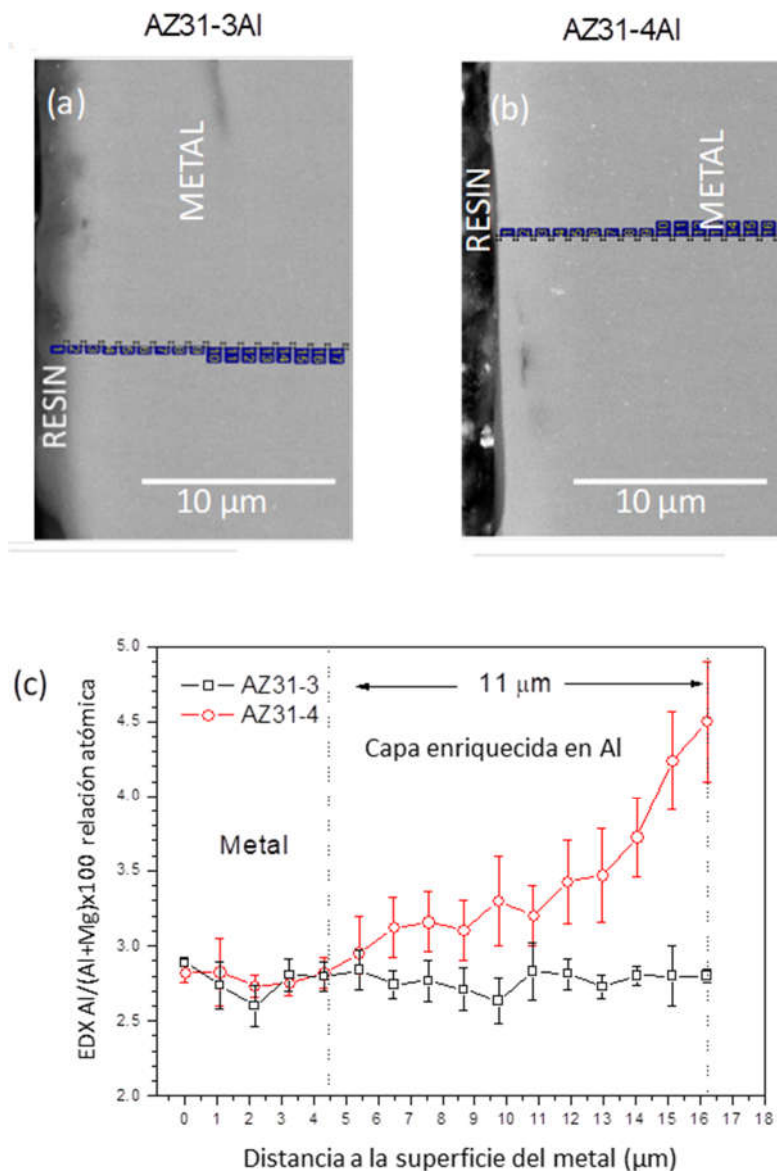


Figura 3. Micrografías de electrones retrodispersados (BSE) de SEM de las secciones transversales de las muestras AZ31-3Al (a), AZ31-4Al (b) y AZ61 (c). Variación de la relación atómica $Al/(Al+Mg) \times 100$ de las aleaciones AZ3, obtenida mediante EDX

En las muestras de la aleación AZ61 no se aprecia el enriquecimiento en Al observado en las aleaciones AZ31-4Al (Figura 4). La relación atómica $Al/(Al+Mg) \times 100$ nunca es superior a 6. Además, los mapas de rayos X

muestran una dispersión homogénea desde la superficie de la muestra hasta el interior (Figura 4). También es posible observar en estas imágenes productos de exudación procedentes de la discontinuidad muestra/resina, ricos en C y O (probablemente procedentes de los productos de pulido).

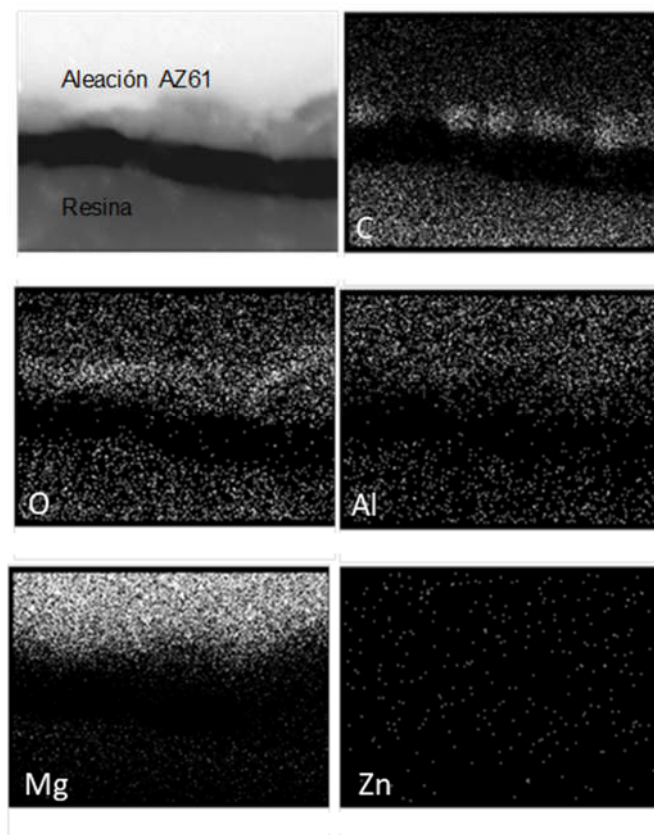


Figura 4. Micrografías de electrones retrodispersados (BSE) y mapas de rayos X de un corte transversal de la muestra AZ61 de los elementos químicos C, O, Al, Mg y Zn

5.3. Medidas electroquímicas

5.3.1. Potenciales de circuito abierto (OCP)

La Tabla 3 muestra la evolución con el tiempo de los valores de OCP medidos para las muestras AZ31-3Al, AZ31-4Al y AZ61 sumergidas en una disolución de NaCl 0,6M.

Tabla 3. Variación de los valores de OCP de las aleaciones en función del tiempo de inmersión en una solución de concentración 0,6M NaCl

OCP (V vs. Ag/AgCl/sat KCl)					
Muestra	1h	1 día	2 días	3 días	4 días
AZ31-3Al	-1,55	-1,52	-1,53	-1,52	-1,52
AZ31-4Al	-1,55	-1,53	-1,53	-1,53	-1,52
AZ61	-1,55	-1,56	-1,56	-1,55	-1,56

No se observan diferencias significativas en los valores de los OCP a diferentes periodos de inmersión en las tres muestras. Sin embargo, mientras que la AZ61 presenta un valor de OCP entre -1,55 y -1,56 V, en el caso de las muestras AZ31-3Al y AZ31-4Al el OCP tiene la misma variación, pasando de -1,55 a -1,52 V al cabo de 4 días.

5.3.2. Curvas de polarización potenciodinámica

La Figura 5 muestra las curvas de polarización potenciodinámica de las aleaciones AZ31-3Al y AZ31-4Al. El ensayo se realizó iniciando la polarización a 200 mV por debajo del OCP y realizando un barrido hacia potenciales más nobles con una velocidad de 1 mV/s. Las ramas anódicas de las muestras AZ31 fueron casi coincidentes y presentaron una curva pronunciada. La rama catódica, por otra parte, mostró una zona lineal de Tafel. Los parámetros electroquímicos determinados mediante el método de extrapolación de Tafel se muestran en la Tabla 4. No se aprecian diferencias significativas de potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente (i_{corr}) y pendiente de las ramas catódicas (β_c) entre las muestras.

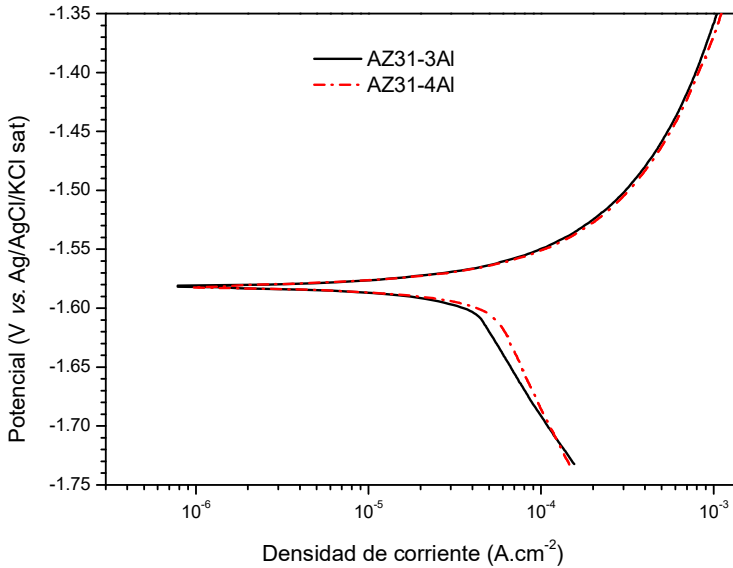


Figura 5. Curvas de polarización obtenidas para las aleaciones AZ31-3Al, AZ31-4Al en NaCl 0,6 M

Tabla 4. Datos obtenidos de las curvas de polarización de las muestras AZ31-3Al y AZ31-4Al en NaCl 0,6 M

Muestra	E_{corr}	i_{corr}	β_c
	(V vs. Ag/AgCl/sat KCl)	(A cm ⁻²)	(mV dec ⁻¹)
AZ31-3Al	-1,58	$3,5 \times 10^{-5}$	-270
AZ31-4Al	-1,58	$4,5 \times 10^{-5}$	-230

5.3.3. Medidas de impedancia electroquímica

En la Figura 6a y Figura 6b se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para las muestras AZ31-3Al y AZ31-4Al sumergidas en una solución acuosa de NaCl 0,6 M. Es posible observar dos constantes de tiempo, una a altas frecuencias, correspondiéndose a un arco capacitivo y una a bajas frecuencias, correspondiéndose con un arco inductivo. Los diagramas de

Bode (Figura 6c y Figura 6d) son concordantes con los diagramas de Nyquist. El arco capacitivo de altas frecuencias está relacionado con la resistencia de transferencia de carga asociada en paralelo al condensador vinculado a la doble capa iónica. El comportamiento inductivo puede estar producido por la relajación de especies adsorbidas, como $\text{Mg(OH)}_{\text{ads}}^+$ o Mg(OH)_2 [8], [27] o por el desarrollo de fenómenos de corrosión por picadura sobre los sustratos metálicos [28].

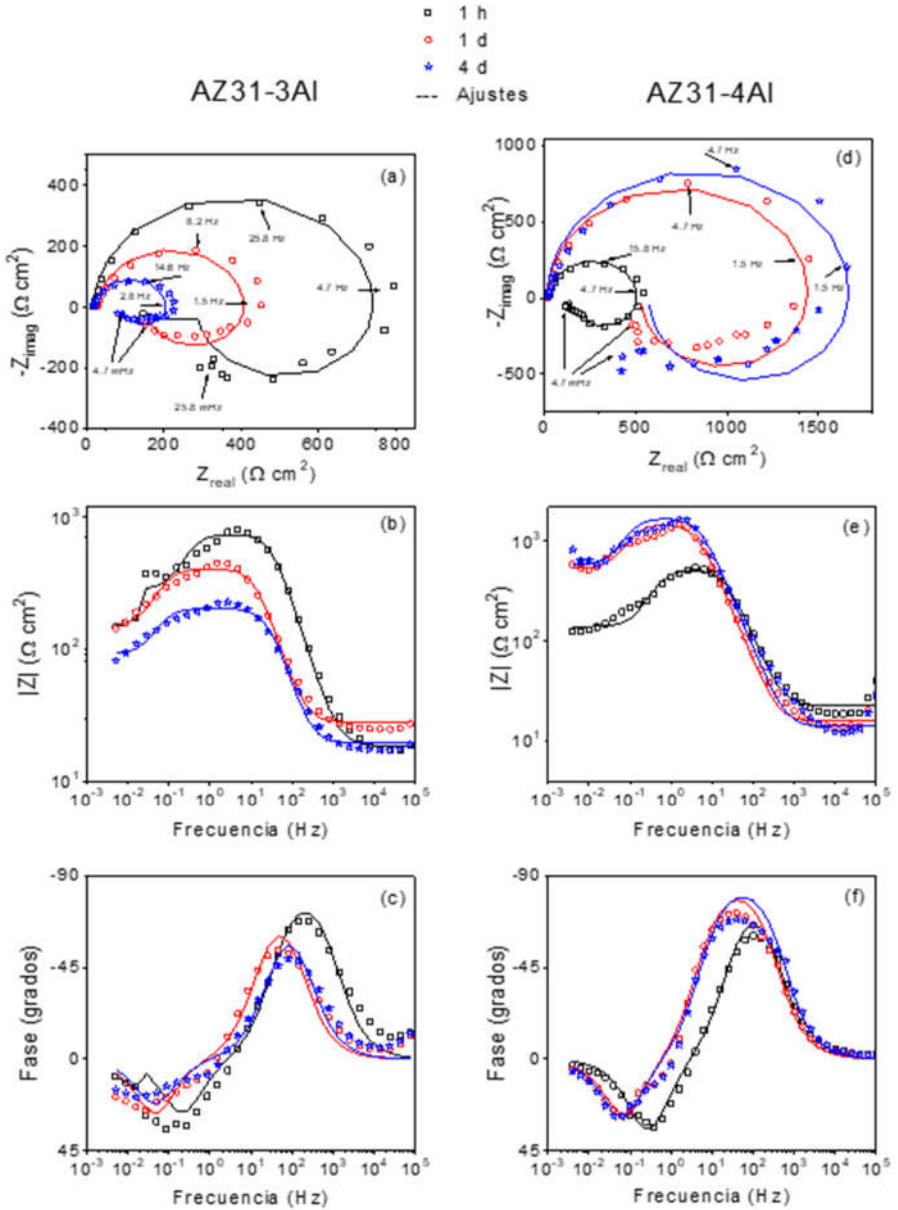
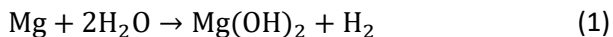


Figura 6. Ejemplos de los diagramas de Nyquist y de Bode, junto con las curvas de ajuste (línea continua) que se obtienen con las muestras de AZ31-3Al y AZ31-4Al después de 1 h, 1 día y 4 días de inmersión a potencial en circuito abierto (OCP) en una solución acuosa de NaCl de 0,6 M

En el proceso de corrosión de las aleaciones de Mg en medios acuosos se produce una reacción electroquímica, en la que el magnesio reacciona con el

agua para producir hidróxido de magnesio e hidrógeno en forma gaseosa [29], [30]:



Para analizar los diagramas de impedancia mostrados en la Figura 6 se ha utilizado el circuito eléctrico equivalente de la Figura 7. Este circuito se elaboró de acuerdo con la ecuación (1), asumiendo que la velocidad de corrosión determinada con el arco capacitivo de altas frecuencias está relacionada con la velocidad media de corrosión obtenida mediante medidas gravimétricas y de evolución de hidrógeno [9]–[14]. En este circuito, R_s representa a la resistencia del electrolito entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, R_t es la resistencia de transferencia de carga y C_1 representa a la combinación de capacidad de la doble capa electroquímica combinada con la capacidad de la película barrera de MgO en la interface sustrato/electrolito, respectivamente [35]. Para tener en cuenta el comportamiento inductivo, se introduce una bobina L y una resistencia R_1 en el modelo [36].

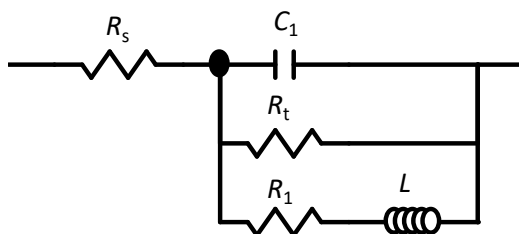


Figura 7. Circuito equivalente utilizado para el ajuste de los espectros de impedancia de las muestras de las aleaciones AZ31-3Al y AZ41-3Al, registrados durante los ensayos de inmersión en solución electrolítica de NaCl 0,6 M

En la Tabla 5 se muestran los resultados de los parámetros electroquímicos obtenidos para los elementos del circuito equivalente sugerido. De estos valores, se puede extraer que la resistencia del electrolito, R_s , es similar y relativamente baja en todos los casos, debido a la buena conductividad eléctrica de la solución electrolítica de NaCl 0,6 M. El aumento que presentan los valores de C_1 con el tiempo puede ser atribuido a la formación de una capa de productos de corrosión con defectos, que aumenta la

superficie de metal expuesta al electrolito. Tras la primera hora de inmersión, los valores de R_t de la muestra AZ31-3Al disminuyen notablemente, lo que es consistente con la formación de una capa de productos de corrosión no protectora. En contraste, para las muestras AZ31-4Al se puede observar un aumento moderado de R_t , el cual puede estar relacionado con el crecimiento de una capa parcialmente protectora de productos de corrosión sobre la superficie del metal. Se observa una relación lineal entre los valores de R_t y R_1 .

Tabla 5. Parámetros de ajuste obtenidos a partir de los diagramas de impedancia de las aleaciones de magnesio en 0,6 M de NaCl, utilizando el circuito equivalente de la Figura 7.

Muestra	Tiempo de inmersión	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_1 ($\mu\text{F cm}^2$)	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	L (H cm^2)
AZ31-3Al	1 h	20	6.9	720	414	540
	1 día	19	32.2	378	189	117
	4 días	19	32	180	117	720
AZ31-4Al	1 h	17	14.4	486	153	198
	1 día	15	24.4	1440	792	3735
	4 días	15	29.8	1665	837	4419

Como se comentó anteriormente, y según la ecuación de Stern-Geary, la densidad de corriente, i_{corr} , de un metal no recubierto que se corroe libremente es inversamente proporcional a la resistencia de polarización (R_p) [37]:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

R_p es una medida de la resistencia global, que además de la resistencia de transferencia de carga, R_t , puede incluir otros efectos, como son el transporte de masa y resistencias óhmicas, asociadas por ejemplo a la formación de una barrera sólida [38]. En estos casos, la resistencia que se debe utilizar para calcular la velocidad de corrosión en la ecuación (2) es R_t

[39]. B es una constante de proporcionalidad que depende de las pendientes anódica y catódica de Tafel (β_a y β_c). Por regla general, resulta problemático determinar la pendiente anódica de Tafel, debido a que el electrodo de magnesio puede soportar una elevada corriente anódica con una mínima polarización anódica, acompañada por una importante evolución de hidrógeno y alcalinización local, lo que produce una elevada caída óhmica en la proximidad de la superficie del electrodo[40]. Debido a que las ramas anódicas de las curvas de polarización no presentan regiones lineales de Tafel no es posible determinar los valores de β_a . Por esta razón, se ha utilizado un valor de la constante B estimado empíricamente a partir de la correlación entre medidas electroquímicas y gravimétricas [32]. En investigaciones previas [32], [41] se han obtenido valores de B de aproximadamente 97 mV para las muestras de aleaciones AZ31-3Al y 65 mV para aleaciones AZ31-4Al.

La Figura 8 muestra la evolución de los valores de R_t en función del tiempo de inmersión en una solución 0,6 M de NaCl. Las densidades de corriente (en mA cm^{-2}), obtenidas de la ecuación (2), se han convertido en velocidad de corrosión a partir de medidas de impedancia (P_i , mm año^{-1}) utilizando la siguiente ecuación [42]:

$$P_i = 22,85i_{\text{corr}} \quad (3)$$

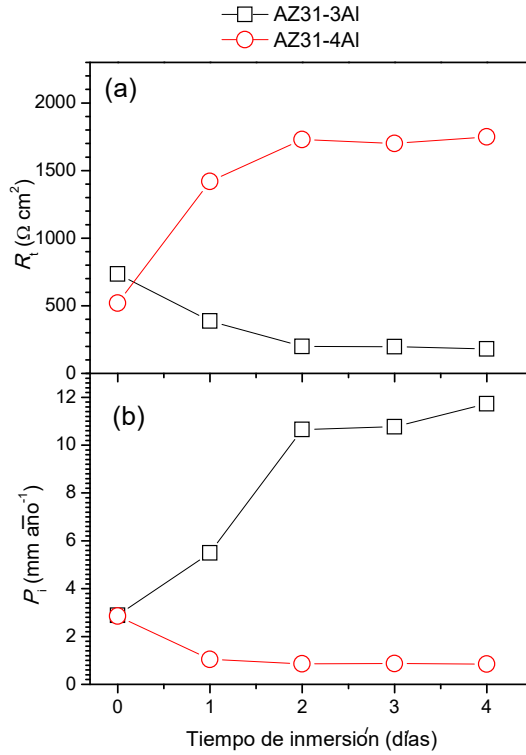


Figura 8. Variaciones de la corrosión en función del contenido de aluminio en la región cercana a la superficie de las muestras de AZ31 y del tiempo de inmersión: valores de la resistencia R_i (a) y de la velocidad de corrosión, P_i (b)

Estos resultados muestran la variación de la velocidad de corrosión durante 4 días de inmersión. Utilizando como referencia los valores de la muestra AZ31-3Al tras 1h de inmersión se aprecia que la velocidad de corrosión aumenta significativamente a lo largo de los 4 días de ensayo (Figura 8b). En el caso de la muestra AZ31-4Al se observa un ligero descenso en la velocidad de corrosión.

La velocidad de corrosión media obtenida a partir de las medidas de EIS se calcula integrando los datos de P_i frente al tiempo de exposición. En la Figura 9 se compara la velocidad de corrosión media durante los cuatro días de ensayo, mediante la determinación por EIS, pérdida de peso y evolución de hidrógeno, respectivamente. Se observa una buena concordancia entre los resultados obtenidos por estos tres métodos diferentes.

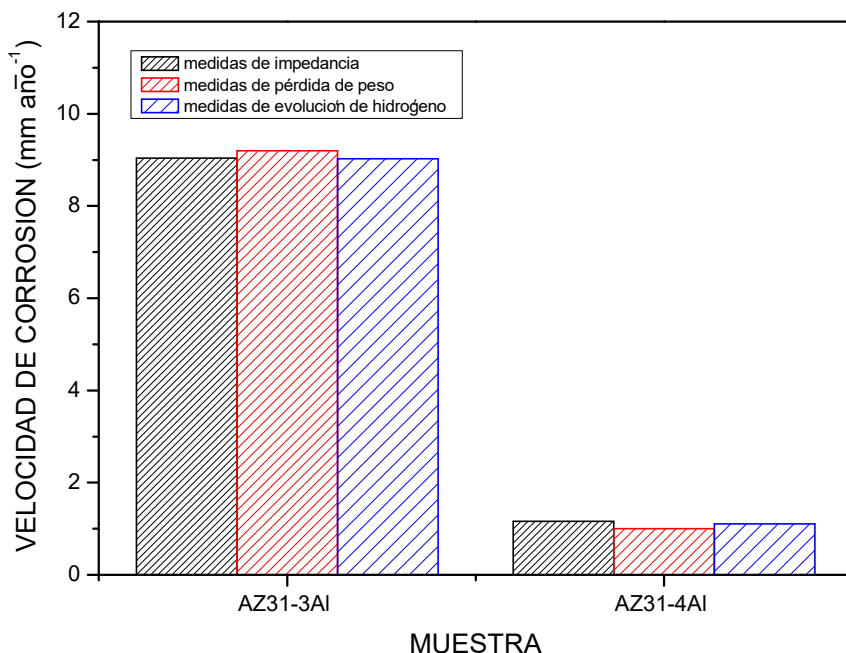


Figura 9. Comparación de las velocidades de corrosión (mm año^{-1}) obtenidas a partir de los diagramas de impedancia con las medidas de pérdida de peso y evolución de hidrógeno después de 4 días de inmersión en NaCl 0,6 M.

Para más información sobre este tema pueden consultarse las referencias bibliográficas [24], [42], donde se ha comparado el comportamiento electroquímico de las muestras AZ31-3Al y AZ61, aplicando la técnica de la espectroscopía de impedancia, en trabajos realizados en colaboración con miembros del equipo investigador de los Proyectos del Plan Nacional en los que ha estado vinculado el presente Proyecto de Tesis Doctoral.

A continuación, se resumen los resultados más importantes publicados en los trabajos referidos en el párrafo anterior, obtenidos al aplicar la técnica de la espectroscopia de impedancia electroquímica a las muestras de la aleación de la aleación AZ61. En la Figura 10 se muestra la evolución de los diagramas de impedancia, en representación de Nyquist (Figura 10a) y de los diagramas de Bode en su representación doble logarítmica del módulo de impedancia frente a la frecuencia (Figura 10b) y la correspondiente representación semilogarítmica del ángulo de fase frente a la frecuencia (Figura 10c) de la muestra AZ61 en función del tiempo de inmersión en soluciones acuosas de NaCl de 0.6 M. Esta Figura 10 se ha elaborado utilizando resultados publicados en la referencia [24].

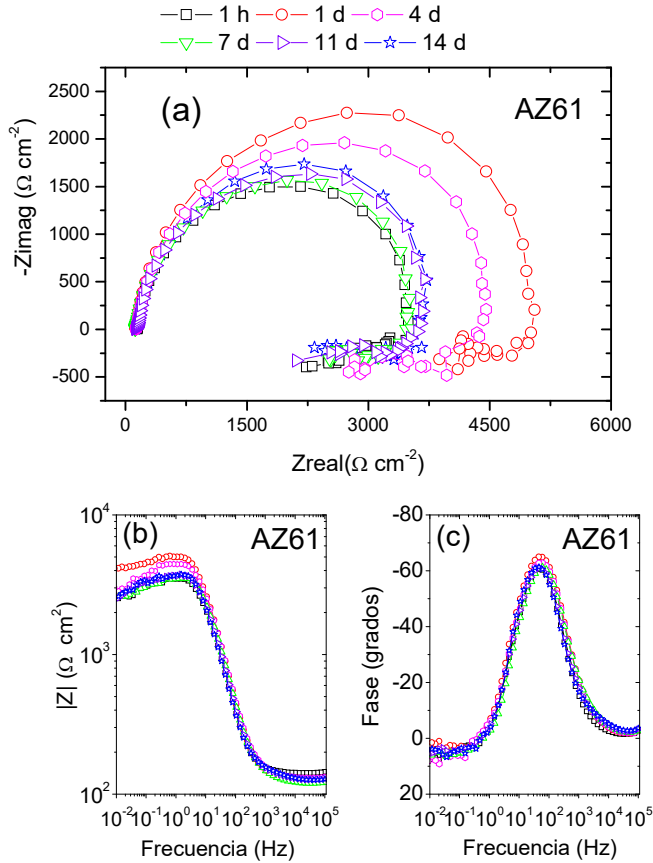


Figura 10. Evolución de los diagramas de Nyquist (a) y de los diagramas de Bode (b) y (c) de la muestra AZ61 con el tiempo de inmersión en solución de NaCl de 0,6 M

Al igual que se ha descrito en el caso de las muestras AZ31-3Al y AZ31-4Al, con las muestras de la aleación AZ61 sometidas a ensayos de inmersión en NaCl 0.6 M, los diagramas de Nyquist describen un bucle capacitivo a altas frecuencias (HF) y un bucle inductivo a bajas frecuencias (LF) (Figura 5 y a). Los diagramas de Bode de las muestras de la aleación AZ61 (Figura 10b y c) también son similares a los obtenidos con las dos familias de muestras de aleación AZ31 ensayadas (Figura 5). Sin embargo, del análisis de los resultados del presente apartado se desprende que tanto la respuesta en la impedancia frente a la frecuencia como la evolución de los diagramas de impedancia de las muestras de la aleación AZ61 es diferente.

Para el ajuste de los espectros de impedancia, en esta ocasión se ha utilizado el circuito equivalente propuesto por King et al. [43] (Figura 11). La resistencia R_s representa la resistencia del electrolito, los condensadores C_1 y C_2 se asocian a las propiedades dieléctricas de las capas de óxido/hidróxido y a la doble capa electroquímica en la intercara metal/electrolito, respectivamente. R_1 está relacionado con la etapa inicial del proceso electroquímico de la corrosión metálica y R_2 representa a la descarga de las especies adsorbidas intermedias formadas en dicho proceso inicial [44], [45]. Finalmente, la bobina L describe los fenómenos inductivos asociados a la variación de la extensión de las regiones anódicas activas durante la polarización sinusoidal y R_3 se asocia con las resistencias asociadas a los cambios ambientales locales (precipitación de geles, presencia de burbujas) cerca de las regiones anódica y catódica [40].

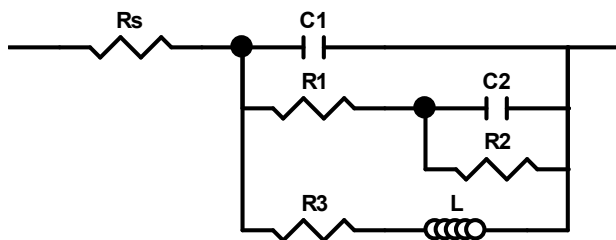


Figura 11. Circuito equivalente utilizado para ajustar los espectros de impedancia experimentales de las muestras de la aleación AZ61

En la Figura 12 se muestran los diagramas experimentales de Nyquist y de Bode junto a las curvas de ajuste que se obtienen al aplicar este circuito. En general, los espectros de impedancia experimentales y los que se obtienen con este circuito son muy similares. El centro del arco capacitivo de los diagramas Nyquist experimentales se encuentra situado prácticamente sobre el eje real (el centro de la semicircunferencia no aparece deprimido), lo que denota que el comportamiento del elemento capacitivo asociado a este arco es casi ideal [43], [46], por lo que en este caso no es necesario recurrir al uso de elementos de fase constante (CPEs) en sustitución del condensador propuesto en el circuito equivalente.

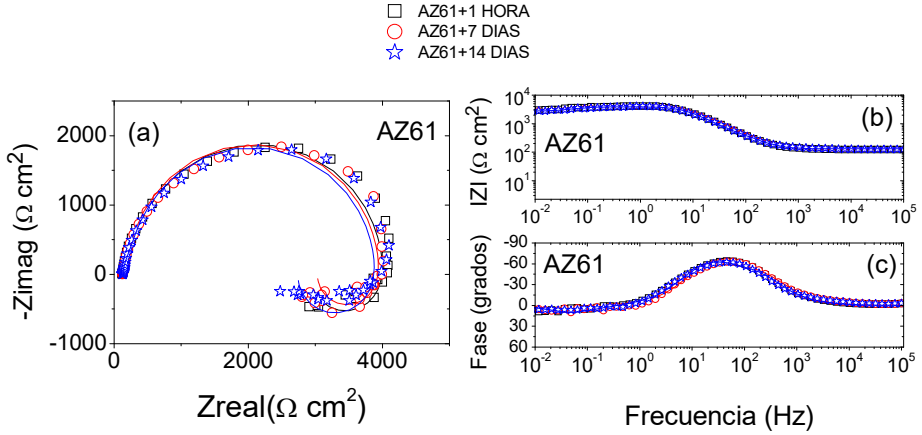


Figura 12. Ejemplos de diagramas de Nyquist y de Bode junto a las curvas de ajuste obtenidas (líneas continuas) con el circuito equivalente de la Figura 11 con muestras de la aleación AZ61 a diferentes tiempos de inmersión en solución acuosa de NaCl 0,6 M

De acuerdo con King et al. [43] para medir las variaciones de la velocidad de corrosión con el tiempo se puede utilizar la resistencia de polarización, R_p . A su vez, R_p puede evaluarse a partir de los valores de la impedancia a frecuencia cero ($f \rightarrow 0$) y $-Z_{imag} = 0$ [40]. Por otro lado, R_s es el punto de corte del diagrama de Nyquist con el eje real a las más altas frecuencias y R_t es el segundo punto de corte de dicho diagrama con el eje real, el valor de Z_{real} cuando $-Z_{imag} = 0$, que en general se obtiene a frecuencias intermedias [23]. El cálculo de los valores de R_p [43], [46] y R_t se ha determinado utilizando las siguientes ecuaciones derivadas del circuito equivalente:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_1 + R_2} + \frac{1}{R_3} \quad (4)$$

$$R_t = R_1 + R_2 \quad (5)$$

En la Tabla 6 se muestran los resultados cuantitativos obtenidos mediante el análisis de los espectros de impedancia aplicando las técnicas de ajuste no lineal por mínimos cuadrados en el campo complejo disponibles en el software ZView.

Tabla 6. Resultados de ajuste de las medidas de impedancia realizadas en NaCl 0,6M y densidades de corriente de corrosión obtenidas a partir de medidas independientes de la evolución de hidrógeno sobre muestras de la aleación AZ61

Tiempo de inmersión	C ₁ μF cm ⁻²	R ₁ kΩ cm ²	C ₂ μF cm ⁻²	R ₂ kΩ cm ²	L kΩ s cm ²	R ₃ kΩ cm ²	R _p kΩ cm ²	R _t kΩ cm ²	I _{H2} mAcm ⁻²
1 h	4.18±0.06	1.38±0.02	4.08±0.68	2.16±0.49	43.43±5.63	8.82±1.70	2.53±0.88	3.55±1.82	0.028±0.024
4 h	3.66±0.16	1.25±0.01	2.85±0.08	3.39±0.25	22.58±0.41	16.63±1.94	3.62±0.95	4.64±1.10	0.037±0.005
1 día	3.18±0.05	1.21±0.18	2.25±0.36	4.45±1.32	34.60±5.79	22.72±0.34	4.51±0.72	5.66±1.15	0.034±0.001
2 días	3.20±0.17	1.67±0.18	2.48±0.09	4.31±0.43	61.21±0.54	22.04±1.82	4.70±0.46	5.98±0.61	0.034±0.003
3 días	2.94±0.07	1.02±0.36	2.30±0.60	3.97±0.83	51.80±5.30	18.94±5.40	3.86±0.41	4.92±0.45	0.032±0.003
4 días	3.06±0.04	1.00±0.06	2.20±0.32	3.54±0.59	33.05±2.70	10.66±3.26	3.17±0.55	4.55±0.53	0.030±0.002
7 días	3.03±0.36	0.59±0.21	2.24±0.64	2.96±0.15	31.05±5.96	9.77±0.39	2.60±0.22	3.55±0.36	0.029±0.001
8 días	2.70±0.19	0.33±0.01	2.21±0.17	3.34±0.15	32.45±2.08	8.87±2.39	2.53±0.19	3.68±0.39	0.030±0.000
9 días	2.91±0.31	0.33±0.03	2.34±0.14	3.32±0.19	29.91±3.20	10.16±1.11	2.68±0.04	3.65±0.22	0.030±0.000
10 días	2.94±0.17	0.37±0.16	2.43±0.13	3.53±0.44	25.83±3.79	9.81±0.93	2.65±0.41	3.90±0.25	0.031±0.000
11 días	3.18±0.38	0.42±0.17	2.50±0.08	3.06±0.02	39.67±4.70	7.81±1.29	2.39±0.08	3.47±0.18	0.031±0.000
14 días	3.18±0.35	0.51±0.11	3.09±0.01	3.10±0.30	33.26±2.43	8.43±0.08	2.53±0.11	3.11±0.23	0.033±0.000

Los datos que se recogen en la Tabla 6 representan los valores medios de tres mediciones paralelas y la desviación estándar, con el propósito de estimar la reproducibilidad de las medidas de impedancia resultantes.

En la Figura 13 se presenta la evolución de los valores de las resistencias R_p y R_t en función del tiempo de inmersión en solución de NaCl 0,6 M. Después del primer día de inmersión, los datos de impedancia obtenidos para la muestra AZ31-3Al indican que se ha producido una fuerte disminución de los valores de R_p y R_t . Estos resultados son consistentes con el incremento aproximadamente lineal de la corriente de corrosión determinada mediante medidas de la evolución de hidrógeno, cuyos resultados se discutirán en el siguiente apartado de este capítulo. Estos resultados sugieren que la capa de productos de corrosión formada en esta aleación en contacto con soluciones acuosas de NaCl 0,6M no presenta propiedades protectoras. Por el contrario, es interesante observar el aumento progresivo, aunque moderado, observado en los valores R_p y R_t durante los 14 días de inmersión en el caso de las muestras de la aleación AZ61 en comparación con los que se obtienen después de 1 hora de inmersión (Figura 13b y d). El ligero aumento observado en los valores de R_p y R_t durante los primeros 2 días de inmersión (Figura 13b y d), puede estar atribuido al crecimiento de una película de productos de corrosión parcialmente protectora sobre la superficie de esta aleación [47], [48].

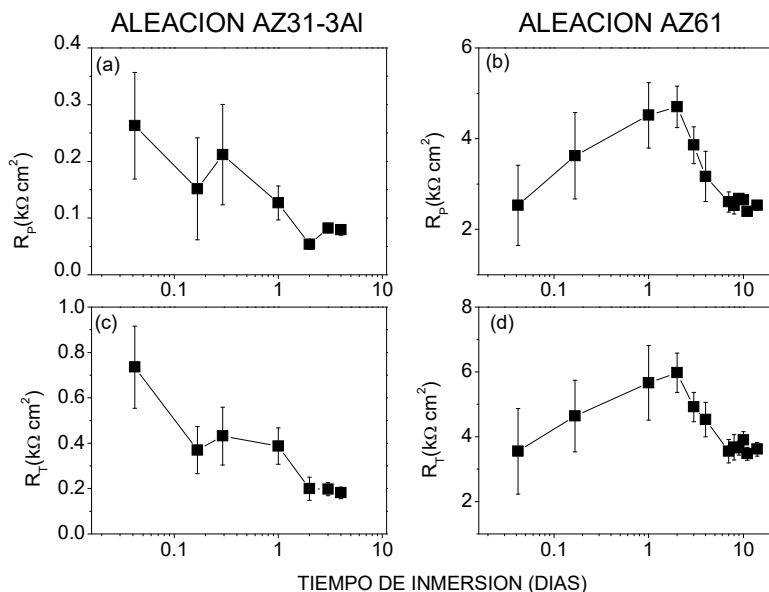


Figura 13. Evolución de los valores de R_p y R_t con el tiempo de inmersión en soluciones acuosas de NaCl 0,6 M

Las desviaciones estándar de los valores promediados de las resistencias R_p y R_t disminuyen rápida y fuertemente con el tiempo de inmersión indicando que se ha producido la formación de una capa de corrosión homogénea. Curioni *et al.* [40] observaban también variaciones significativas en los valores de impedancia medida en condiciones similares, atribuible a la naturaleza estadística del proceso de corrosión y al tamaño relativamente pequeño del electrodo. Dado que las medidas de impedancia en este estudio se realizaron sobre un área de exposición grande ($9,0\text{ cm}^2$), es razonable suponer que, debido a la naturaleza aleatoria de formación y crecimiento de filamentos, estos procesos se iniciaron inmediatamente después de la inmersión y se expandieron en menos de un día sobre toda la superficie expuesta al medio electrolítico, contribuyendo este aumento inicial a la desviación de los valores de las resistencias [49].

5.4. Medidas de evolución de hidrógeno

En la Figura 14 se muestra la evolución de hidrógeno durante 4 días de inmersión en una solución acuosa de NaCl 0,6 M para las muestras AZ31-3Al, AZ31-4Al y AZ61. Tras el primer día de inmersión, la evolución de hidrógeno

para las muestras AZ31-3Al aumenta de forma lineal mientras que para las muestras AZ31-4Al progresa, aproximadamente, de acuerdo a una ley parabólica típica de procesos controlados por difusión. Este último comportamiento puede estar asociado a la precipitación de productos de corrosión insolubles y protectores en la superficie del magnesio. La muestra AZ61, en cambio, presenta una evolución de hidrógeno notablemente mayor que la muestra AZ31-4Al, con una cinética lineal que puede ser atribuida a la aceleración microgalvánica de la corrosión, promovida por la presencia de la fase β en la superficie de la aleación.

Las velocidades de corrosión (P_H , mm año⁻¹) se pueden calcular utilizando la siguiente ecuación [42]:

$$P_H = 2,088 \frac{V_H}{A \cdot t} \quad (6)$$

Donde A es el área expuesta de las muestras (en cm²), t el tiempo de inmersión de las muestras (en días) y V_H el volumen hidrógeno desprendido (en ml).

Tras el primer día de inmersión, la velocidad de corrosión para las muestras AZ31-4Al disminuye con el tiempo (Figura 15). En contraposición, las muestras de la aleación AZ31-3Al muestran un aumento de la velocidad de corrosión con el tiempo, que llega a ser ocho veces mayores que las velocidades obtenidas para las muestras AZ31-4Al (Figura 15). Por otro lado, los cambios de la velocidad de corrosión de la aleación AZ61 muestran una tendencia similar a los obtenidos con la muestra AZ31-4Al, evolucionando las dos muestras en paralelo, pero los valores de la velocidad de corrosión de la muestra AZ61 son aproximadamente 4 veces mayores que los de la muestra AZ31-4Al, al menos durante los 4 primeros días de los ensayos de inmersión.

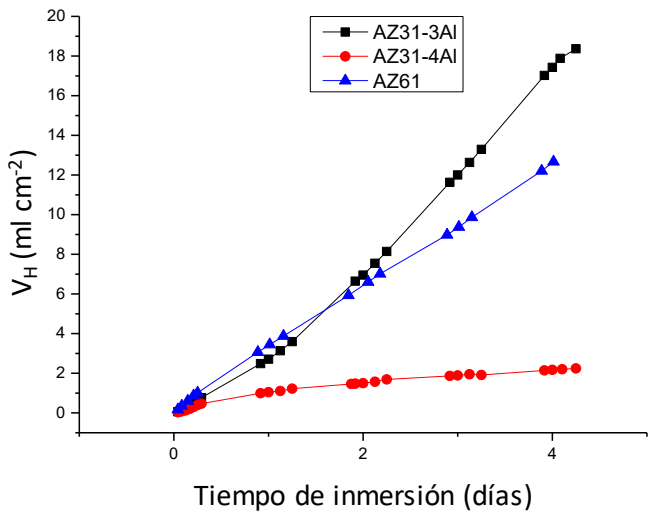


Figura 14. Evolución de hidrógeno en función del tiempo de las muestras AZ31-3Al, AZ31-4Al y AZ61 en una solución acuosa de NaCl 0,6 M

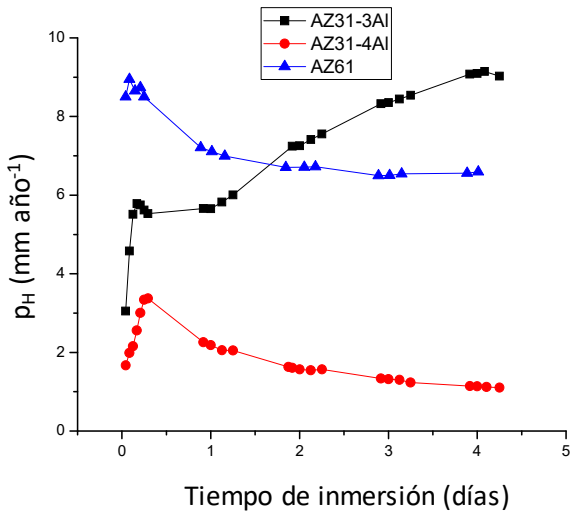


Figura 15. Velocidad de corrosión calculada mediante la evolución de hidrógeno de las muestras AZ31-3Al, AZ31-4Al y AZ61. Electrólito: NaCl 0,6 M

5.5. Caracterización de la capa de productos de corrosión

5.5.1. Morfología y composición de los productos de corrosión

En la Figura 16 se puede apreciar el aspecto de la superficie de las aleaciones tras dos y cuatro días de inmersión en una disolución de NaCl 0,6 M. La superficie de las muestras de la aleación AZ31-3Al, tras dos días de inmersión, se corroen completamente, mostrando una capa de productos de corrosión espesa, porosa y mal adherida. Tras cuatro días de inmersión la superficie de esta aleación muestra una capa de productos de corrosión densa con multitud de grietas y discontinuidades. Estas irregularidades superficiales en la capa de productos de corrosión hacen que la solución corrosiva pueda penetrar hasta la superficie de la aleación, lo que provoca que el grado de corrosión de las muestras sea mayor.

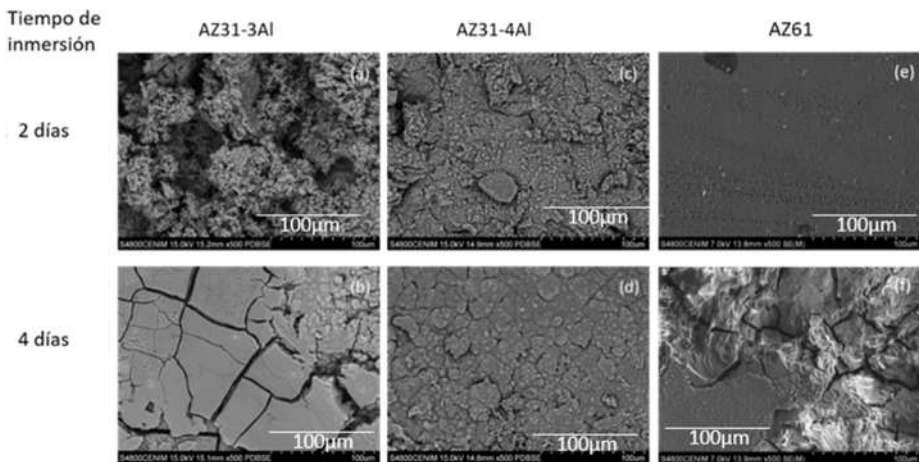


Figura 16. Morfologías observadas por SEM ($\times 500$) de las aleaciones AZ31-3Al (a, b), AZ31-4Al (c, d) y AZ61 (e, f) tras su inmersión durante 2 y 4 días en una solución acuosa 0,6M NaCl

Las muestras AZ31-4Al y AZ61 aparecieron con una capa de productos de corrosión más continua y uniforme, lo que puede indicar un mejor comportamiento frente a la corrosión en comparación con la AZ31-3Al.

En la Tabla 7 se recoge la composición atómica de los productos de corrosión formados en la superficie de las aleaciones tras los diferentes periodos de inmersión obtenida mediante microanálisis EDX. Estos análisis indican que los productos de corrosión están formados mayoritariamente por Mg y O, no

habiendo un enriquecimiento en Al en la capa de corrosión. Las medidas de EDX muestran que la capa de corrosión de las aleaciones AZ31 tienen una relación Mg:O de 1:2, por lo que están compuestas, mayoritariamente, por $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Las muestras de la aleación AZ61, en cambio, presentan una relación atómica Mg:O aproximada de 1:1 a los 4 días de ensayo.

Tabla 7. Análisis semicuantitativo de la capa de corrosión obtenida mediante análisis EDX de las diferentes muestras estudiadas

Muestra	tiempo inmersión	Composición (% atómico)				
		Mg	Al	O	Zn	C
AZ31-3Al	2 días	38,0	0	50,0	0	14,0
	4 días	26,0	0,5	64,0	0	9,0
AZ31-4Al	2 días	29,0	1,2	62,0	0	7,0
	4 días	29,0	0	60,0	0	10,0
AZ61	2 días	36,5	1,5	7,5	0,2	54,5
	4 días	26,2	1,3	23,4	0,2	23,5

En Figura 17 se muestran cortes transversales de las aleaciones y los mapas de rayos X de Mg, O y Al, tras dos y cuatro días de ensayos de inmersión en solución NaCl 0,6 M. Los mapas muestran que la capa de productos de corrosión está compuesta principalmente por Mg y O, lo que quiere decir que la capa de productos de corrosión está constituida mayoritariamente por $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en el caso de las muestras AZ31-3Al y AZ31-4Al y de MgO en la muestra AZ61. Se puede detectar que se ha producido un enriquecimiento

en Al en la parte más interna de la capa de productos de corrosión de la aleación AZ31-4Al. No ocurre lo mismo en las otras dos aleaciones.

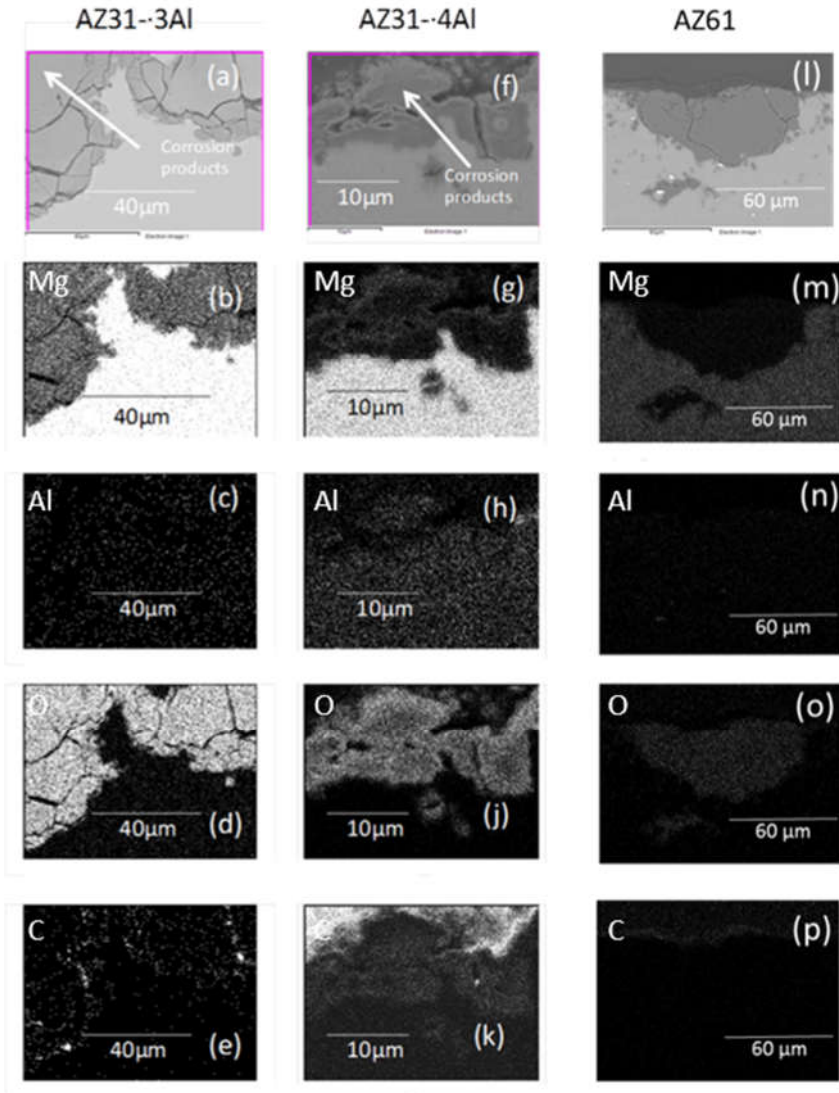


Figura 17. Imágenes de SEM BSE y mapas de rayos-X de las líneas Ka de Mg, Al, O y C de las secciones transversales de las muestras AZ31-3Al (a-e), AZ31-4Al (f-k) y AZ61 (l-p) tras 4 días de inmersión en una solución 0,6 M de NaCl

La Figura 17 muestra la capa más interna de productos de corrosión formada en las aleaciones tras 4 días de inmersión. La Figura 17a muestra la presencia de grandes grietas y discontinuidades a lo largo de todo el espesor de la capa

formada sobre la aleación AZ31-3Al. La capa de productos de corrosión formada en la aleación AZ31-4Al parece ser más compacta y protectora que la formada en la AZ31-3Al.

5.6. Conclusiones

Las principales conclusiones de esta parte del estudio son las siguientes:

1. Los productos de corrosión formados después de los ensayos de inmersión de la muestra AZ31 sin enriquecimiento superficial de aluminio están formados por una capa interna fina y muy defectuosa de hidróxidos dobles laminares (HDL) de Mg-Al y una capa externa gruesa de Mg(OH)_2 .
2. El enriquecimiento en aluminio (0,5 y 0,8% en peso) en una capa superficial de 10 μm de espesor de una aleación comercial de magnesio AZ31 provoca una mejora substancial en su resistencia frente a la corrosión.
3. Las velocidades de corrosión, medidas después de cuatro días de inmersión en soluciones acuosas 0,6 M de NaCl han resultado ser de 1 mm año⁻¹ en las aleaciones de AZ31 en las que se ha producido un enriquecimiento superficial de Al y de 9 mm año⁻¹ en las aleaciones de AZ31 sin enriquecimiento.
4. El aumento de la resistencia a la corrosión causada por el enriquecimiento superficial de Al es atribuida principalmente a un cambio en la morfología y en la composición de la capa de corrosión interna, que pasa de ser una capa defectuosa, formada por hidróxidos dobles laminares (HDL) de Mg y Al a otra, sin grietas ni discontinuidades importantes, enriquecida con hidróxidos de aluminio.
5. La capa de corrosión interna formada en la muestra con la superficie enriquecida en Al actúa como una barrera que bloquea de forma efectiva la penetración de iones Cl^- .
6. A pesar de que sobre las aleaciones AZ61 no se produce el fenómeno de enriquecimiento superficial de aluminio, la aleación tiene suficiente contenido en Al en todo su volumen como para que, en las primeras etapas de los ensayos de inmersión, los procesos de corrosión sean sensiblemente más lentos que los que se producen sobre las superficies de las aleaciones AZ31-3Al y AZ31-4Al. Este comportamiento se atribuye al efecto protector

de la película de óxido nativo preexistente sobre la superficie pulida de la aleación AZ61.

5.7 Bibliografía

- [1]G. Oktay and M. Ürgen, “Corrosion behaviour of magnesium AZ31 sheet produced by twin roll casting,” *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 5, pp. 380–389, Aug. 2015.
- [2]S. S. Park, Y. M. Kim, D. H. Kang, and N. J. Kim, “Development of Mg Alloy Sheets via Strip Casting,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 475–479, pp. 457–462, Jan. 2005.
- [3]S. S. Park, D. H. Kang, G. T. Bae, and N. J. Kim, “Development of strip casting process for fabrication of wrought Mg alloys,” in *Materials Science Forum*, 2005, vol. 488, pp. 431–434.
- [4]S. Pawar, X. Zhou, G. E. Thompson, G. Scamans, and Z. Fan, “The role of intermetallics on the corrosion initiation of twin roll cast AZ31 Mg alloy,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 9, pp. C442–C448, 2015.
- [5]G. L. Makar and J. Kruger, “Corrosion of magnesium,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 38, no. 3, pp. 138–153, 1993.
- [6]E. Ghali, W. Dietzel, and K.-U. Kainer, “General and Localized Corrosion of Magnesium Alloys: A Critical Review,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 13, no. 1, pp. 7–23, Feb. 2004.
- [7]J. A. Boyer, “The corrosion of magnesium and of the magnesium aluminum alloys containing manganese,” 1927.
- [8]G. Baril and N. Pébère, “The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 43, no. 3, pp. 471–484, Mar. 2001.
- [9]A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and S. Feliú, “Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media,” *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 27, pp. 7890–7902, Nov. 2008.
- [10]M. Santamaria, F. Di Quarto, S. Zanna, and P. Marcus, “Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron

spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS),” *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 3, pp. 1314–1324, Dec. 2007.

[11]N. Pebere, C. Riera, and F. Dabosi, “Investigation of magnesium corrosion in aerated sodium sulfate solution by electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochimica Acta*, vol. 35, no. 2, pp. 555–561, Feb. 1990.

[12]P. Schmutz, V. Guillaumin, R. S. Lillard, J. A. Lillard, and G. S. Frankel, “Influence of Dichromate Ions on Corrosion Processes on Pure Magnesium,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 4, pp. B99–B110, Jan. 2003.

[13]M. Taheri, R. C. Phillips, J. R. Kish, and G. A. Botton, “Analysis of the surface film formed on Mg by exposure to water using a FIB cross-section and STEM–EDS,” *Corros. Sci.*, vol. 59, pp. 222–228, Jun. 2012.

[14]G. Baril, G. Galicia, C. Deslouis, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, “An Impedance Investigation of the Mechanism of Pure Magnesium Corrosion in Sodium Sulfate Solutions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 2, pp. C108–C113, Jan. 2007.

[15]S. F. Jr, M. C. Merino, R. Arrabal, A. E. Coy, and E. Matykina, “XPS study of the effect of aluminium on the atmospheric corrosion of the AZ31 magnesium alloy,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 41, no. 3, pp. 143–150, 2008.

[16]S. Feliu, A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, and R. Arrabal, “Correlation between the surface chemistry and the atmospheric corrosion of AZ31, AZ80 and AZ91D magnesium alloys,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 7, pp. 4102–4108, Jan. 2009.

[17]R. Lindström, L.-G. Johansson, G. E. Thompson, P. Skeldon, and J.-E. Svensson, “Corrosion of magnesium in humid air,” *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 5, pp. 1141–1158, May 2004.

[18]J. Liao and M. Hotta, “Corrosion products of field-exposed Mg–Al series magnesium alloys,” *Corros. Sci.*, vol. 112, pp. 276–288, Nov. 2016.

[19]S. Feliu and I. Llorente, “Corrosion product layers on magnesium alloys AZ31 and AZ61: Surface chemistry and protective ability,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 347, pp. 736–746, Aug. 2015.

[20]S. Feliu Jr., J. C. Galván, A. Pardo, M. C. Merino, and R. Arrabal, "Native air-formed oxide film and its effect on magnesium alloys corrosion," *Open Corros. J.*, vol. 3, pp. 80–91, 2010.

[21]A. A. El-Hadad, V. Barranco, A. Samaniego, I. Llorente, F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván and S. Feliu Jr, "Influence of substrate composition on corrosion protection of sol–gel thin films on magnesium alloys in 0.6 M NaCl aqueous solution," *Prog. Org. Coat.*, vol. 77, no. 11, pp. 1642–1652, Nov. 2014.

[22]W. Liu, F. Cao, B. Jia, L. Zheng, J. Zhang, C. Cao and X. Li, "Corrosion behaviour of AM60 magnesium alloys containing Ce or La under thin electrolyte layers. Part 2: Corrosion product and characterization," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 2, pp. 639–650, Feb. 2010.

[23]M. C. Delgado, F. R. García-Galvan, and V. B. and S. F. Batlle, "A Measuring Approach to Assess the Corrosion Rate of Magnesium Alloys Using Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Magnes. Alloys*, 2017.

[24]S. Feliu, F. R. García-Galvan, I. Llorente, L. Diaz, and J. Simancas, "Influence of hydrogen bubbles adhering to the exposed surface on the corrosion rate of magnesium alloys AZ31 and AZ61 in sodium chloride solution," *Mater. Corros.*, vol. 68, no. 6, pp. 651–663.

[25]Song G. and Atrens A., "Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 5, no. 12, pp. 837–858, Jan. 2004.

[26]M. Liu, P. Schmutz, P. J. Uggowitzer, G. Song, and A. Atrens, "The influence of yttrium (Y) on the corrosion of Mg–Y binary alloys," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 11, pp. 3687–3701, Nov. 2010.

[27]G. Galicia, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, "Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 8, pp. 1789–1794, Aug. 2009.

[28]Y. Song, D. Shan, R. Chen, and E.-H. Han, "Corrosion characterization of Mg–8Li alloy in NaCl solution," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 5, pp. 1087–1094, May 2009.

- [29]P. C. Banerjee, R. K. S. Raman, Y. Durandet, and G. McAdam, "Electrochemical investigation of the influence of laser surface melting on the microstructure and corrosion behaviour of ZE41 magnesium alloy – An EIS based study," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 4, pp. 1505–1514, Apr. 2011.
- [30]L. C. Córdoba, M. F. Montemor, and T. Coradin, "Silane/TiO₂ coating to control the corrosion rate of magnesium alloys in simulated body fluid," *Corros. Sci.*, vol. 104, pp. 152–161, Mar. 2016.
- [31]"A Measuring Approach to Assess the Corrosion Rate of Magnesium Alloys Using Electrochemical Impedance Spectroscopy | IntechOpen." [Online]. Available: [/books/magnesium-alloys/a-measuring-approach-to-assess-the-corrosion-rate-of-magnesium-alloys-using-electrochemical-impedanc](#). [Accessed: 17-Apr-2018].
- [32]S. Feliu, A. Samaniego, V. Barranco, A. A. El-Hadad, I. Llorente, and P. Adeva, "The effect of low temperature heat treatment on surface chemistry and corrosion resistance of commercial magnesium alloys AZ31 and AZ61 in 0.6MNaCl solution," *Corros. Sci.*, vol. 80, pp. 461–472, Mar. 2014.
- [33]S. Feliu, A. Samaniego, V. Barranco, A. A. El-Hadad, I. Llorente, C. Serra and J. C. Galván, "A study on the relationships between corrosion properties and chemistry of thermally oxidised surface films formed on polished commercial magnesium alloys AZ31 and AZ61," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 295, pp. 219–230, Mar. 2014.
- [34]S. Feliu, A. Samaniego, E. A. Bermudez, A. A. El-Hadad, I. Llorente, and J. C. Galván, "Effect of Native Oxide Film on Commercial Magnesium Alloys Substrates and Carbonate Conversion Coating Growth and Corrosion Resistance," *Mater. Basel Switz.*, vol. 7, no. 4, pp. 2534–2560, Mar. 2014.
- [35]M. Ascencio, M. Pekguleryuz, and S. Omanovic, "An investigation of the corrosion mechanisms of WE43Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The effect of electrolyte renewal," *Corros. Sci.*, vol. Complete, no. 91, pp. 297–310, 2015.
- [36]M. Jamesh, S. Kumar, and T. S. N. Sankara Narayanan, "Corrosion behavior of commercially pure Mg and ZM21 Mg alloy in Ringer's solution – Long term evaluation by EIS," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 645–654, Feb. 2011.

[37]C. Wagner and W. Traud, “Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden,” *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, vol. 44, no. 7, pp. 391–402, Jul. 1938.

[38]V. Barranco, S. Feliu, and S. Feliu, “EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: directly exposed coatings,” *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 9, pp. 2203–2220, Sep. 2004.

[39]G. L. Makar and J. Kruger, “Corrosion Studies of Rapidly Solidified Magnesium Alloys,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 2, pp. 414–421, Jan. 1990.

[40]M. Curioni, F. Scenini, T. Monetta, and F. Bellucci, “Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rate of magnesium investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging,” *Electrochimica Acta*, vol. 166, pp. 372–384, Jun. 2015.

[41]M. Esmaily, M. Shahabi-Navid, J.-E. Svensson, M. Halvarsson, L. Nyborg, Y. Cao and L.-G. Johansson, “Influence of temperature on the atmospheric corrosion of the Mg–Al alloy AM50,” *Corros. Sci.*, vol. 90, pp. 420–433, Jan. 2015.

[42]A. Atrens, G.-L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, and M. S. Dargusch, “Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 17, no. 4, pp. 400–453, Apr. 2015.

[43]A. D. King, N. Birbilis, and J. R. Scully, “Accurate Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study,” *Electrochimica Acta*, vol. 121, pp. 394–406, Mar. 2014.

[44]J. N. Murray, P. J. Moran, and E. Gileadi, “Utilization of the Specific Pseudocapacitance for Determination of the Area of Corroding Steel Surfaces,” *CORROSION*, vol. 44, no. 8, pp. 533–538, Aug. 1988.

[45]E. K. Brooks, S. Der, and M. T. Ehrensberger, “Corrosion and mechanical performance of AZ91 exposed to simulated inflammatory conditions,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 60, pp. 427–436, Mar. 2016.

[46]L. g. Bland, A. d. King, N. Birbilis, and J. r. Scully, "Assessing the Corrosion of Commercially Pure Magnesium and Commercial AZ31B by Electrochemical Impedance, Mass-Loss, Hydrogen Collection, and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Solution Analysis," *CORROSION*, vol. 71, no. 2, pp. 128–145, Nov. 2014.

[47]S. Feliu, C. Maffiotte, J. C. Galván, and V. Barranco, "Atmospheric corrosion of magnesium alloys AZ31 and AZ61 under continuous condensation conditions," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 5, pp. 1865–1872, May 2011.

[48]R.-Q. Hou, C.-Q. Ye, C.-D. Chen, S.-G. Dong, M.-Q. Lv, S. Zhang, J.-S. Pan, G.-L. Song and C.-J. Lin, "Localized Corrosion of Binary Mg–Ca Alloy in 0.9 wt% Sodium Chloride Solution," *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.*, vol. 29, no. 1, pp. 46–57, Jan. 2016.

[49]A. Samaniego, I. Llorente, and S. Feliu, "Combined effect of composition and surface condition on corrosion behaviour of magnesium alloys AZ31 and AZ61," *Corros. Sci.*, vol. 68, pp. 66–71, Mar. 2013.

Capítulo 6

Preparación y caracterización de los geles

RESUMEN	181
6.1. INTRODUCCIÓN.....	181
6.2. OBJETIVOS	187
6.3. PREPARACION DE LOS GELES.....	188
6.4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS GELES	193
6.4.1. Análisis térmico (DTA/TG)	193
6.4.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	196
6.4.3. Resonancia magnética nuclear en estado sólido (RMN)	201
6.4.3.1. ^{29}Si -RMN	201
6.4.3.2. ^{13}C -RMN	208
6.5. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS GELES DOPADOS	210
6.5.1. Análisis térmico (DTA/TGA)	211
6.5.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	214
6.6 CONCLUSIONES	218
6.7 BIBLIOGRAFÍA	220

Resumen

En este capítulo se describen detalladamente los métodos de reparación y caracterización de los recubrimientos híbridos órgano-inorgánicos utilizados. El recubrimiento órgano-inorgánico se forma mediante reacciones de hidrólisis y condensación de una mezcla de un silano órgano-funcionalizado y el tetrametil ortosilicato como precursor de la parte inorgánica de la red órgano-silícica, en presencia de un catalizador ácido. Los silanos órgano-funcionalizado ensayados han sido el γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS), el γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), el γ -aminopropiltrimetoxisilano (AMPTMS) y el γ -mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS). Los inhibidores de la corrosión ensayados han sido el benzotriazol (BTA) y la L-cisteína (L-Cys). El precursor de las nanopartículas de ZrO_2 ha sido el tert-butóxido de zirconio (IV) (TBZ). En los estudios de caracterización fisicoquímica se han aplicado análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmicos diferenciales (DTA) para evaluar la estabilidad térmica de los geles híbridos en función de los precursores utilizados y de la relación molar silano organofuncional/TMOS empleada en cada formulación. Las muestras se han analizado también mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Con esta técnica es posible obtener una valiosa información de los distintos entornos atómicos de la red siloxánica formada, así como evaluar el grado de hidrolización de los geles. Por último, se ha aplicado también la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si y ^{13}C , con el fin de obtener información sobre el grado de polimerización y entrecruzamiento de los materiales híbridos resultantes. Se trataba de comprender así el papel que juegan estas funcionalidades en las características estructurales y en las propiedades fisicoquímicas de los recubrimientos híbridos resultantes. El objetivo final estaba dirigido hacia la realización de un estudio comparativo de la protección contra la corrosión de estos recubrimientos de sol-gel funcionalizados orgánicamente y aplicados, mediante técnicas de inmersión, sobre sustrato de las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61.

6.1. Introducción

En los capítulos anteriores, se ha estudiado detenidamente la influencia de las películas de óxido nativo generadas de forma espontánea sobre la superficie de las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61. Además, también se ha estudiado el enriquecimiento en aluminio en la región cercana a la

superficie en el comportamiento frente a la corrosión en medios acuosos salinos. Se ha visto que estas aleaciones son termodinámicamente inestables en el aire y en medios acuosos, y que deben su durabilidad a la formación de óxidos metálicos pasivos. La aplicación de películas de óxido estables sobre estas aleaciones mediante procesos sol-gel puede ser considerada, por tanto, una extensión obvia de los procesos naturales [1].

La aplicación de recubrimientos inorgánicos sol-gel como pretratamientos de superficies es un enfoque relativamente reciente en Ingeniería de Superficie Corrosión y Protección. En la bibliografía científica pueden encontrarse diferentes ejemplos que describen recubrimientos protectores inorgánicos, basados en películas sol-gel que contienen SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y CeO_2 y óxidos binarios o mixtos que contienen $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$ y $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [1].

Estos pretratamientos presentan una serie de ventajas frente a los recubrimientos de conversión de cromatado (CCC) [2]:

- (1) No son tóxicos.
- (2) Son amigables con el medio ambiente.
- (3) Son fácilmente aplicables mediante inmersión, pulverización o electrodeposición.
- (4) Los recubrimientos sol-gel de base agua están libres de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (Zero-VOC).
- (5) No requieren procedimientos de manipulación y de eliminación de residuos costosos.

Sin embargo, la aplicación de recubrimientos inorgánicos por sol-gel no es la panacea para solucionar totalmente el problema de la corrosión. Existen diferentes limitaciones, entre las que se pueden citar las siguientes [1]:

- (1) Los recubrimientos sol-gel son porosos, por lo que con ellos no se consigue una barrera efectiva que evite la llegada de agua, oxígeno y cationes agresivos hasta la superficie metálica.

(2) Los coeficientes de expansión térmica de los metales y de los recubrimientos protectores son incompatibles, conduciendo a fallos en la película durante las fluctuaciones de temperatura.

(3) A menudo, los recubrimientos se agrietan durante los procesos de secado y densificación.

(4) Es difícil obtener recubrimientos sol-gel con espesores de película elevados, aplicando técnicas de centrifugado (spin-coating) o de inmersión (dip-coating).

(5) Los recubrimientos pueden ser frágiles y quebradizos y adolecer de flexibilidad.

Parece ser que una de las claves para obtener recubrimientos aceptables puede estar en la aplicación de tratamientos de densificación a alta temperatura. El proceso de densificación a altas temperaturas en el aire se acompaña de procesos de difusión que producen fases mixtas de óxido que pueden curar parcialmente los poros y defectos en el recubrimiento de sol-gel [1].

Una alternativa, con la que se pueden superar algunas de las limitaciones encontradas en el procesado de recubrimientos sol-gel inorgánicos, puede estar en el uso de silicatos modificados orgánicamente. Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos obtenidos mediante procesos sol-gel ofrecen una sencilla y elegante vía de preparación de recubrimientos protectores de superficies metálicas [3]. El recubrimiento órgano-inorgánico, se forma mediante reacciones de hidrólisis y condensación de una mezcla formada por un silano órgano-funcionalizado y un precursor inorgánico, como el tetrametil ortosilicato, en presencia de un catalizador ácido. La parte orgánica y la parte inorgánica se combinan por enlaces químicos, conduciendo a la formación de capas densas, altamente adherentes e hidrofóbicas sobre el sustrato. Los híbridos orgánico-inorgánicos resultantes son materiales compuestos atractivos, ya que combinan en un solo sólido las propiedades de una red rígida de sílice tridimensional, con la reactividad química particular del componente orgánico [4]. Pathak et al. describen los siguientes beneficios aportados por cada uno de los componentes del material híbrido que componen el recubrimiento órgano-inorgánico [3].

Contribución de la parte orgánica:

- (1) Incrementa la flexibilidad.
- (2) Aporta tenacidad.
- (3) Incrementa la densidad.
- (4) Compatibiliza la funcionalidad con sistemas de pintura basados en polímeros orgánicos.

Contribución de la parte inorgánica:

- (1) Incrementa la durabilidad.
- (2) Aumenta el índice de refracción.
- (3) Aporta resistencia al rayado.
- (4) Mejora la adhesión a la superficie del metal.

Es conocido que la reactividad de los silanos depende de la longitud de los grupos alcóxidos. Los grupos alcóxidos en cadenas alcoxídicas largas reaccionan de una forma mucho más lenta que los grupos alcóxidos que se encuentran en cadenas más cortas, debido principalmente a impedimentos estéricos (por ejemplo, el tetrametoxisilano reacciona entre 5 y 10 veces más rápido que el tetraetoxisilano) [5].

En el presente estudio se han utilizado silanos órgano-funcionalizados, cuya molécula contiene dos grupos reactivos diferentes: grupos metoxilo hidrolizables y un grupo orgánico funcional. Se han estudiado cuatro grupos orgánicos funcionales diferentes: grupos glicidilo, metacriloxi, amino y tiol o mercapto. Los alcóxidos seleccionados tienen una cadena orgánica unida al silicio lo suficientemente larga como para esperar que el recubrimiento polisiloxánico resultante, tras la hidrólisis y condensación del monómero, tenga propiedades de compatibilidad química y flexibilidad adecuadas para acomodar otras especies sin sufrir segregación de fases ni procesos de agrietamiento. Estas propiedades son un requisito necesario para formar un entorno estructural adecuado donde atrapar las nanopartículas de zirconia y los inhibidores de la corrosión seleccionados y obtener un sistema

procesable, como fase funcional de recubrimientos de protección activa frente a la corrosión de las aleaciones de magnesio.

En la Figura 1 se muestra a modo de ejemplo la estructura molecular del γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS), con su parte orgánica, el metacriloxipropil y su parte inorgánica, el grupo trimetoxi [6].

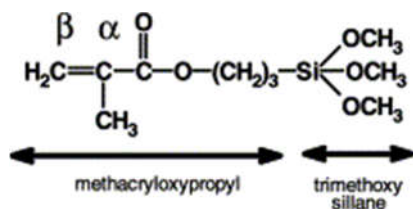


Figura 1. Estructura molecular del MAPTMS [6]

De la misma forma, los precursores AMPTMS, GPTMS y MPTMS presentan, respectivamente, grupos funcionales orgánicos amino, glicídico o mercapto en un extremo de su molécula y el grupo trimetoxi en el otro extremo. En la Figura 2, se quiere resaltar, por ejemplo, la presencia de los dos átomos de hidrógeno “reactivos” del grupo amino del MAPTMS [7]. El grupo mercapto aporta, a su vez, un átomo de hidrógeno reactivo.

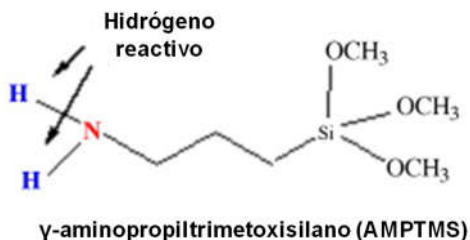


Figura 2. Estructura química del γ -aminopropiltrimetoxisilano (AMPTMS) [7]

Así, se puede sacar provecho de la reactividad que confieren los grupos funcionales orgánicos de estos silanos para utilizarlos como componentes de películas delgadas sol-gel de conversión química. Lo interesante es que los recubrimientos de conversión química poseen una compatibilidad funcional específica con sistemas de pintura basados en polímeros orgánicos. De esta forma, se logra, por ejemplo, que el AMPTMS sea compatible con recubrimientos de pintura de tipo epoxídico y el GPTMS con pinturas basadas en resinas con grupos amino. En la Figura 3 se muestra un ejemplo

representativo de la estructura de recubrimientos sol-gel dopados con precursores de zirconia [8]. En este caso, en el recubrimiento de sol-gel híbrido se elige un grupo orgánico que sea químicamente compatible con el polímero orgánico de la imprimación o de la pintura de acabado. En la formulación de la imprimación se añade un grupo glicidilo usado típicamente como fuentes de grupos epoxi. El sistema de recubrimiento forma un revestimiento de gradiente, como se muestra esquemáticamente en la Figura 3. La clave está en que, al mismo tiempo, es posible que se produzca la unión química entre el recubrimiento sol-gel y el sustrato y la imprimación o la capa de acabado.

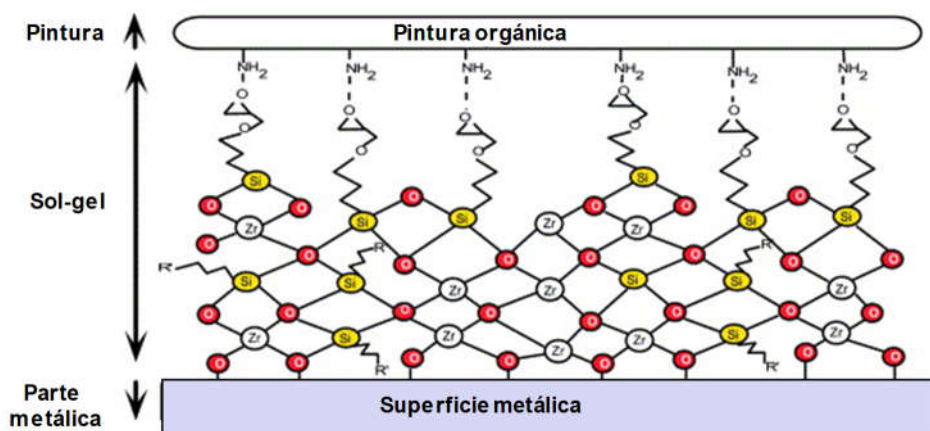


Figura 3. Esquema representativo de la estructura de recubrimientos sol-gel dopados con precursores de zirconia

Para terminar con este apartado, a continuación, se describen brevemente algunas propiedades de cuatro de los agentes químicos que han sido más importantes a lo largo del estudio de la presente Tesis Doctoral: MAPTMS, GPTMS, BTA y L-Cys.

El MAPTMS es un agente acoplante que tiene la capacidad de formar enlaces químicos entre materiales orgánicos e inorgánicos, para generar ambientes heterogéneos diseñados a medida o para incorporar propiedades globales de diferentes fases en una estructura compuesta uniforme. Se utiliza ampliamente en tecnología de recubrimientos (como en adhesivos y revestimientos) y en múltiples aplicaciones, como refuerzo de fibra de vidrio o para mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas de cables eléctricos [9].

El GPTMS es uno de los silanos híbridos más comúnmente utilizado, bien como aglutinante en pinturas o bien como material de relleno en materiales inorgánicos y compuestos [10]. También se utiliza como un agente de acoplamiento para reparaciones de aviones con adhesivo epóxico. La polimerización de grupos epoxi de GPTMS se usa para unir las partes orgánicas e inorgánicas de los revestimientos híbridos, lo que conduce a películas con buena resistencia química, térmica y mecánica [10]. La reticulación entre dos redes se puede lograr mediante la reacción directa de los silanoles con anillos epoxídicos o mediante la condensación de silanoles con el hidroxilo de los anillos epoxídicos abiertos [10].

El benzotriazol (BTA) es un compuesto heterocíclico que contiene un anillo bencénico unido a un anillo de 1,2,3-triazol. Este compuesto aromático se ha utilizado en diversos campos y, en la actualidad, es un compuesto que se utiliza como referencia comparativa en estudios dedicados al diseño de nuevos inhibidores de la corrosión, no tóxicos y amigables con el medio ambiente.

La L-Cisteína (L-Cys) es un α -aminoácido no esencial, de fórmula $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$ que contiene un grupo tiol ($-\text{SH}-$) que confiere a la molécula un carácter polar e hidrófilo. El grupo $-\text{SH}-$ de la L-Cys se suele utilizar como agente nucleófilo en reacciones enzimáticas, para aprovechar su habilidad de ceder un par de electrones libres a otra especie electrófila, combinándose covalentemente con ella. Electroquímicamente, el tiol se puede oxidar, provocando la formación de puentes disulfuros, que confieren a la molécula de L-Cys propiedades potencialmente interesantes para su utilización como inhibidor de la corrosión, amigable con el medioambiente, de superficies de cobre y sus aleaciones [11]. Se trata de comprobar ahora, si estas propiedades se mantienen también, cuando los sustratos a proteger son las aleaciones AZ31 y AZ61, como alternativa no tóxica y amigable con el medio ambiente, con la que se podría evitar el uso de inhibidores de la corrosión basados en Cr(VI) e incluso del BTA y sus derivados.

6.2. Objetivos

Dentro del contexto general de la presente investigación, orientada hacia el diseño de recubrimientos híbridos órgano-inorgánicos y el estudio de su comportamiento anticorrosivo cuando se aplican sobre aleaciones de magnesio comercial, se han elegido distintos silanos que presentaban una

cadena en común basada en un propiltrimetoxisilano, diferenciados entre sí solamente en el grupo funcional situado al final de la cadena. Así, se han ensayado cuatro grupos funcionales diferentes, glicidilo, metacriloxi, amino y tiol o mercapto. Se trata de comprender el papel que juegan estas funcionalidades en las características estructurales y en las propiedades fisicoquímicas de los recubrimientos híbridos resultantes. El objetivo final está dirigido hacia la realización de un estudio comparativo de la protección contra la corrosión de estos recubrimientos sol-gel, funcionalizados orgánicamente y aplicados sobre sustratos de las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61.

6.3. Preparación de los geles

Para la formulación de los recubrimientos híbridos se trabajó con diferentes silanos precursores de red, tanto para la componente orgánica como para la inorgánica. Los precursores de la fase orgánica ensayados fueron silanos organofuncionales que contenían dos funcionalidades diferentes: grupos alcoxi (metoxilo) hidrolizables y grupos funcionales orgánicos [12]. Los silanos órgano-funcionalizados utilizados han sido los siguientes:

- a) γ -Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS): silano fácilmente hidrolizable y polimerizable ampliamente utilizado en la industria. Presenta un grupo epoxi que le otorga una interesante reactividad. Actúa como promotor de adhesión en sistemas de base acuosa.
- b) γ -Metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS): silano utilizado como agente entrecruzante o modificador superficial. Actúa como promotor de la adhesión entre superficies orgánicas e inorgánicas.
- c) γ -Aminopropiltrimetoxisilano (AMPTMS): silano versátil con un uso extendido en la industria y una amplia gama de aplicaciones. El grupo amino hace que se una fácilmente a materiales termoplásticos y elastómeros, mientras que la fracción silícica hace que se una fuertemente a los sustratos en los que se aplica.
- d) γ -Mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS): este silano cuenta con una parte inorgánica metoxisilil hidrolizable y un grupo tiol reactivo. Actúa como agente entrecruzante y promotor de la adhesión además de mejorar las propiedades frente a la corrosión en plata y cobre.

En la Figura 4 se muestra la estructura molecular de los silanos organofuncionales, precursores de la fase orgánica.

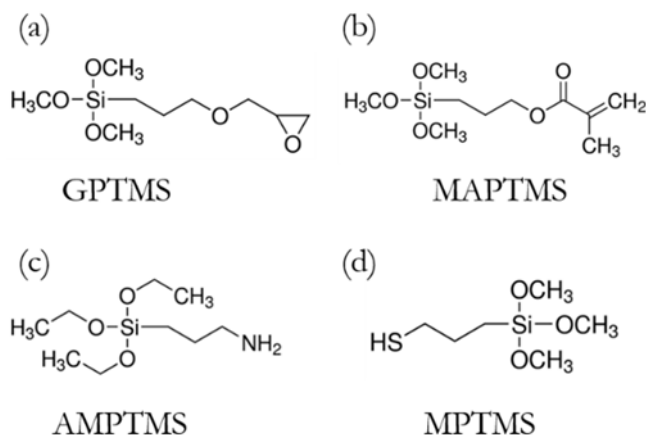


Figura 4. Precursores de la fase orgánica utilizados en la formulación de los recubrimientos sol-gel

Estos precursores organopolisiloxánicos son los monómeros que van a intervenir en las reacciones de polimerización. El precursor de la fase inorgánica de los geles utilizado como agente entrecruzante ha sido, principalmente, el tetrametil ortosilicato (TMOS):

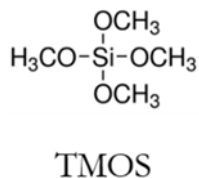


Figura 5. Precursor de la fase inorgánica utilizado para la preparación de las formulaciones de los recubrimientos híbridos sol-gel

La hidrólisis y la policondensación del MAPTMS, siguiendo un proceso sol-gel, produce una matriz organopolisiloxánica homogénea y sin segregaciones de fase, según el esquema que se muestra en la Figura 6:

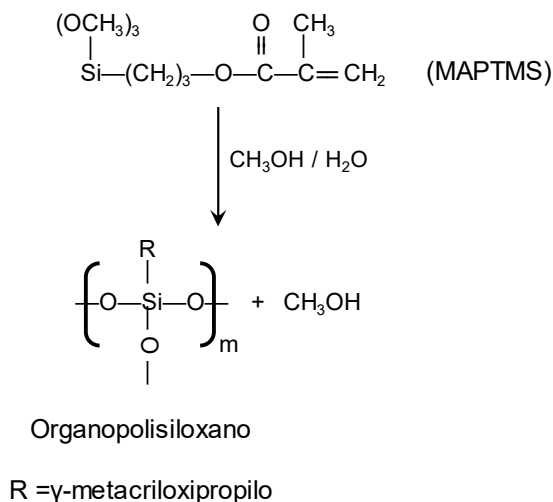
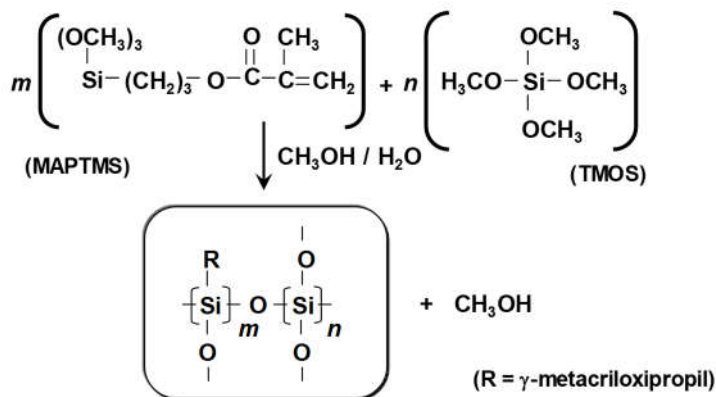


Figura 6. Representación esquemática de la reacción de polimerización del órgano-silano MAPTMS

Esta reacción, ocurre espontáneamente en presencia de moléculas de agua y se realiza en un medio alcohólico (en este caso, metanol) para facilitar la miscibilidad de los dos reactivos. Para asegurar que se produzca la hidrólisis de todos los grupos alcóxido, se deben añadir al menos cantidades estequiométricas de agua. En estas condiciones el sistema evoluciona muy lentamente (incluso con activación térmica, por ejemplo, a 60°C). Si se adiciona además un catalizador ácido (ácido acético, por ejemplo), se consigue acelerar significativamente el proceso de gelificación, aunque no se producen geles de viscosidad adecuada en tiempos razonables [13].

Por ello es necesario utilizar una mezcla de dos precursores: el γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS) y otro silano formador de red, esto es sin radicales orgánicos directamente enlazados al silicio, como es el tetrametoxisilano (TMOS). Para llevar a cabo la cohidrólisis y policondensación conjunta de estos dos precursores, se adoptaron unas condiciones experimentales similares a las indicadas anteriormente y a las ya utilizadas con otros silanos para preparar recubrimientos biocompatibles sobre aleaciones de Ti6Al4V, consiguiéndose, finalmente, recubrimientos con propiedades satisfactorias en tiempos de gelificación razonables [14], [15]. La Figura 7. muestra una representación esquemática de la reacción de polimerización de la mezcla MAPTMS y TMOS, que produce una red híbrida orgánica-inorgánica 3D.

POLIMERIZACIÓN:



Red tridimensional (3D), híbrida órgano-inorgánica

Figura 7. Representación esquemática de la reacción de polimerización de la mezcla MAPTMS y TMOS que produce una red híbrida orgánica-inorgánica 3D

Aplicando la misma metodología, se han obtenido recubrimientos sol-gel similares utilizando mezclas de TMOS con los otros silanos organofuncionalizados mencionados anteriormente. En la Figura 8 se muestra una representación esquemática de las reacciones de hidrólisis y condensación de la mezcla GPTMS/TMOS. Añadiendo a estas mezclas un agente reticulante de la red órgano-silícica adecuado, como por ejemplo la hexametoximetilmelamina (HMMM) o el bisfenol A (BPA) y un catalizador ácido como el ácido p-toluensulfónico (p-TSA), es posible conseguir recubrimientos de conversión sol-gel nanoestructurados, basados en procesos de formación de nanofases de partículas autoensambladas (SNAP, según sus siglas en inglés) [3].

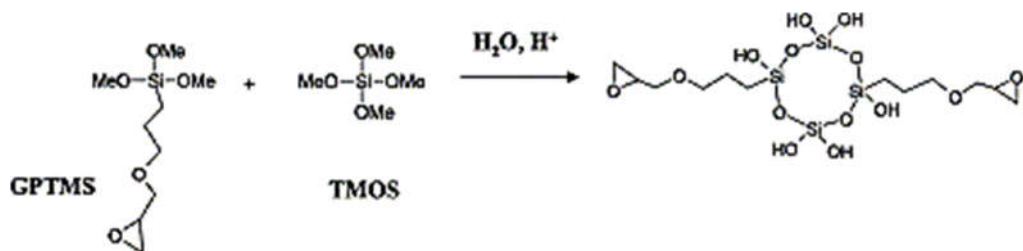


Figura 8. Representación esquemática de las reacciones de hidrólisis y condensación de la mezcla GPTMS/TMOS

Durante el tiempo que el sistema se encuentra en la fase sol, es posible incorporar diferentes compuestos, como pueden ser por ejemplo inhibidores de la corrosión o nanopartículas de zirconia, que confieran a estos sistemas la funcionalidad final deseada. Una vez generada la red órgano-silícica, estos aditivos quedan atrapados físicamente o nanoencapsulados en el recubrimiento, listos para ser liberados mediante lixiviación controlada, poniéndose en marcha mecanismos de auto-reparación de las zonas que quedan dañadas en el sistema metal/recubrimiento en condiciones de servicio. En la Figura 9 se muestra, en un esquema, el atrapamiento de inhibidores de la corrosión en la red organopolisiloxánica, durante el proceso de transición sol-gel, producido a tiempo y temperatura controladas.

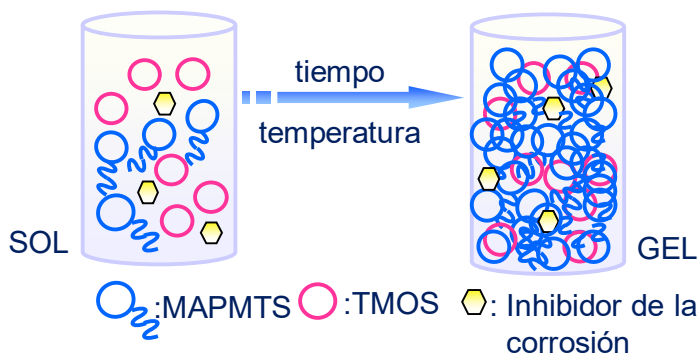


Figura 9. Representación esquemática del proceso sol-gel de una mezcla MAPMTS/TMOS, durante el cual se produce el atrapamiento de un inhibidor de la corrosión en la red del órgano-polisiloxano

6.4. Caracterización química de los geles

6.4.1. Análisis térmico (DTA/TG)

En una primera etapa se aplicaron análisis termogravimétricos (TG) y análisis térmicos diferenciales (DTA) para evaluar la estabilidad térmica de los geles híbridos en función de los precursores utilizados y de la relación molar silano organofuncional/TMOS empleada en cada formulación. Esta parte del estudio, además, ha permitido definir las temperaturas óptimas de curado y las mejores condiciones de cada una de las formulaciones. Se trataba de delimitar a partir de qué temperatura no se producían pérdidas de la componente orgánica de los geles. En la Figura 10 se muestra la evolución de la pérdida de peso para las formulaciones de los correspondientes soles una vez gelificados, secados y molidos en polvo, en las que varía el componente orgánico y se mantiene constante el componente inorgánico (relación 4:1 molar orgánico-inorgánico) de los geles híbridos. En todas las formulaciones es posible apreciar tres regiones claramente diferenciadas.

La primera región (Región I) se puede asociar con la eliminación de moléculas de agua y etanol adsorbidas y atrapadas dentro del material, subproductos de la reacción de condensación producidos durante el proceso sol-gel [16]. La segunda zona que podemos encontrar en la Figura 10 (Región II), a temperaturas mayores de 300°C, se corresponde con la oxidación de los precursores orgánicos y la degradación parcial de la materia orgánica de los geles. La tercera región (Región III) se observa, aproximadamente, a partir de los 350 °C para la formulación GPTMS:TMOS y a temperaturas mayores de 450°C para el resto de formulaciones. Es en esta región donde tiene lugar la combustión completa de los compuestos orgánicos de los geles híbridos [17]. El pico exotérmico, que aparece en torno a 400°C para todas las formulaciones (excepto para la de GPTMS:TMOS, donde aparece entorno a los 250°C) se corresponde con la pirólisis de los grupos orgánicos. La formulación con GPTMS, según estos datos, es la formulación que presenta una menor estabilidad térmica.

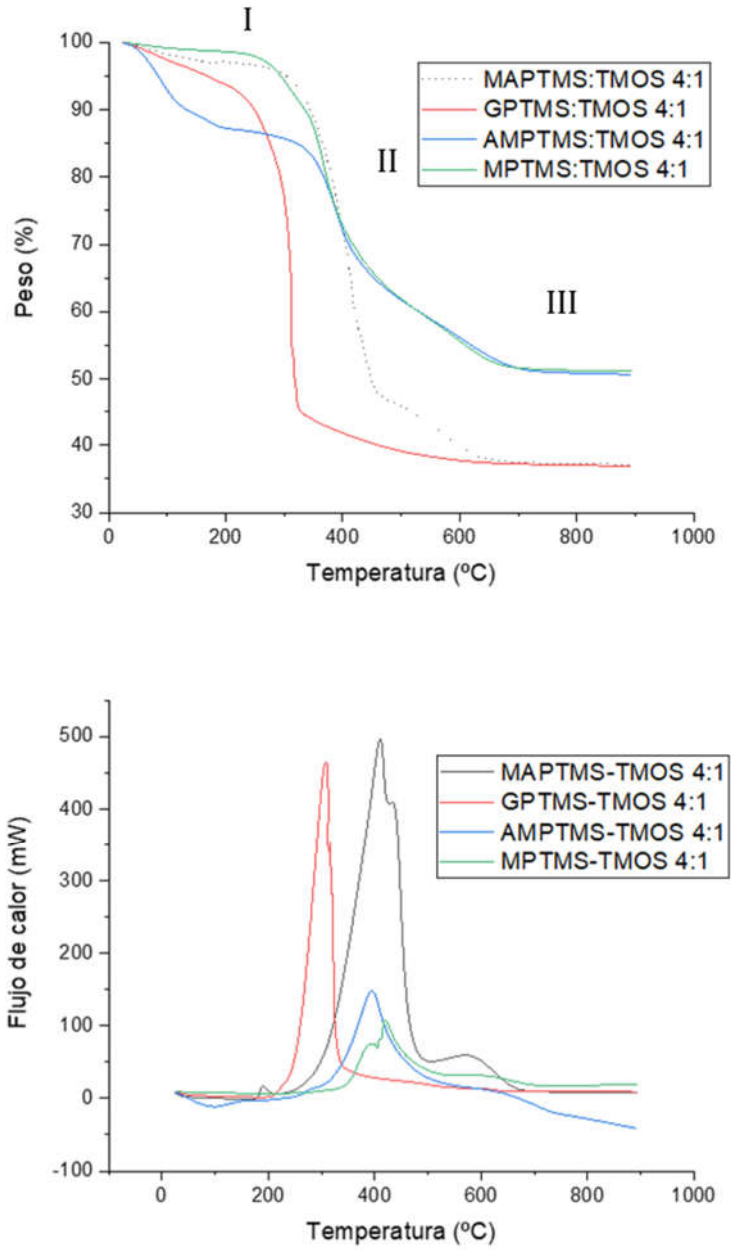


Figura 10. TGA y DTA de las formulaciones de sol-gel MAPTMS:TMOS, GPTMS:TMOS, AMPTMS-TMOS y MPTMS-TMOS en función de la variación de las cantidades molares de fracción orgánica e inorgánica

En la Tabla 1 se encuentran los valores de pérdida de peso para las diferentes formulaciones.

Tabla 1. Valores termogravimétricos obtenidos para las formulaciones 4:1 (orgánico:inorgánico) con los diferentes precursores silánicos de la fase orgánica

Formulación	Pérdida de peso a 600°C (%)	Residuo 900°C (%)
MAPTMS:TMOS 4:1	60,2	37,1
GPTMS:TMOS 4:1	62,3	36,9
AMPTMS:TMOS 4:1	44,5	50,9
MPTMS:TMOS 4:1	44,4	51,2

En los casos del GPTMS y el MAPTMS se realizó, además, un estudio termogravimétrico en función de la variación de las composiciones molares de las fases orgánicas e inorgánicas, mostrados en la Figura 11.

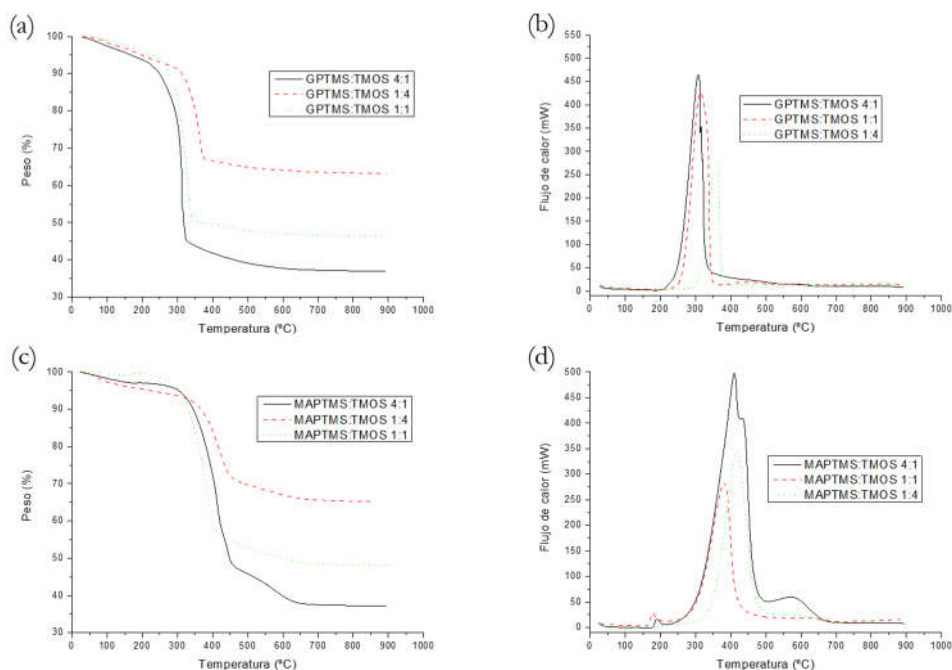


Figura 11. TGA y DTA de las formulaciones de sol-gel MAPTMS:TMOS y GPTMS:TMOS en función de la variación de las cantidades molares de fracción orgánica e inorgánica

Se puede observar que según aumenta la relación de componente inorgánico, la estabilidad térmica y la transición de la Región I a la Región II se desplaza hacia temperaturas mayores. Puede observarse también, que la cantidad de residuo obtenido al finalizar el experimento aumenta con el aumento en cantidad de fase inorgánica. Los datos obtenidos mediante DTA sugieren que el aumento en la fracción silícica provoca desplazamiento del pico exotérmico a mayores temperaturas, lo que mejora la estabilidad térmica de las formulaciones.

En la Tabla 2 se recogen los valores termogravimétricos para las diferentes formulaciones.

Tabla 2. Valores termogravimétricos obtenidos para las formulaciones GPTMS:TMOS y MAPTMS:TMOS para las diferentes composiciones de fases orgánica e inorgánica

Formulación	Pérdida de peso a 600°C (%)	Residuo 900°C (%)
GPTMS:TMOS 4:1	62,3	36,9
GPTMS:TMOS 1:1	53,0	46,3
GPTMS:TMOS 1:4	36,1	63,2
MAPTMS:TMOS 4:1	60,2	37,1
MAPTMS:TMOS 1:1	50,0	48,0
MAPTMS:TMOS 1:4	33,0	65,1

6.4.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los geles pulverizados se caracterizaron también mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Con esta técnica es posible obtener una valiosa información de los distintos entornos atómicos de la red siloxánica formada, así como evaluar el grado de hidrolización de los geles.

En la Figura 12 se observan los espectros obtenidos para las formulaciones de sol-gel con diferentes precursores orgánicos. Se han marcado los picos característicos asociados a los grupos funcionales específicos de cada precursor orgánico. En la formulación MPTMS-TMOS aparece una banda característica débil a los 2555 cm⁻¹ asociada a la vibración de tensión del grupo tiol (-S-H). La formulación AMPTMS-TMOS presenta dos bandas características en torno a 3400 cm⁻¹ y 1616 cm⁻¹ que se corresponden con las vibraciones de tensión y flexión, respectivamente. La banda sobre los 3400 cm⁻¹ es el resultado del solapamiento de las bandas de vibración de los

grupos N-H y C-H con las de los grupos siloxano (Si-O-Si) y silanol (Si-OH). La formulación GPTMS-TMOS presenta dos bandas distintivas, la primera de ellas, localizada en torno a 2937 cm^{-1} corresponde con la vibración de tensión del enlace C-H₂ del anillo epoxi mientras que la banda que aparece a los 1635 cm^{-1} se asocia a la vibración del C-O del anillo epoxi. En la formulación MAPTMS-TMOS se pueden distinguir 4 bandas características. Las dos primeras bandas se encuentran a los 1720 cm^{-1} y 1636 cm^{-1} , y se corresponden con las vibraciones de tensión del enlace C=O y del C=C del grupo metacriloxi. A los 1330 cm^{-1} y 1164 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica, respectivamente, correspondientes al enlace C-O del grupo metacriloxi. Las bandas encontradas en torno a 3450 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} y 950 cm^{-1} están asociadas con las vibraciones de tensión, tensión asimétrica y flexión de los grupos silanol (Si-OH). Las bandas encontradas en torno a $1200\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ y 460 cm^{-1} se asocian con la tensión asimétrica y la flexión de los grupos siloxano (Si-O-Si). En torno a 2950 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} se encuentran las bandas debidas a las vibraciones de tensión y flexión de los grupos Si-CH₂. Las bandas en torno a $3500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, 1635 cm^{-1} y 800 cm^{-1} pueden corresponderse con la vibración de tensión del agua adsorbida (H-OH), la vibración de flexión del agua residual intermolecular y de la flexión del agua proveniente de la humedad en las muestras [18].

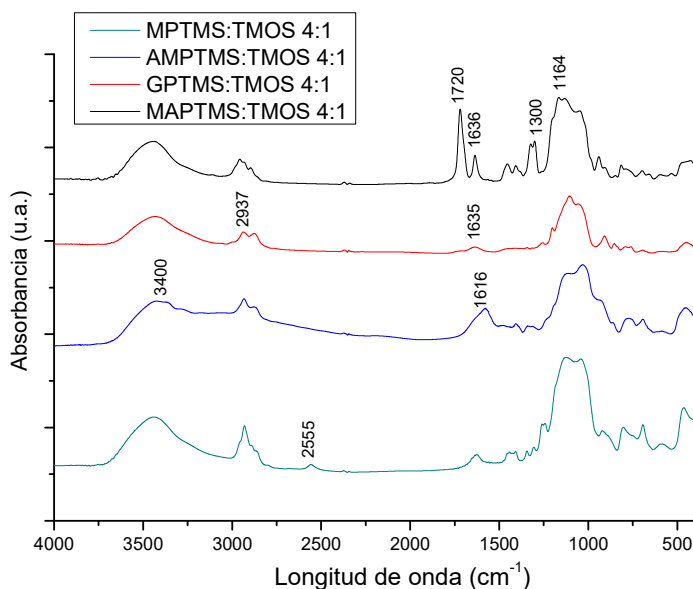


Figura 12. Espectros FTIR para las formulaciones MAPTMS-TMOS, GPTMS-TMOS, AMPTMS-TMOS y MPTMS-TMOS con relaciones molares de fase orgánica:fase inorgánica 4:1

En la Figura 13 se muestran los espectros obtenidos para la formulación GPTMS:TMOS variando la concentración del precursor de la fase orgánica (GPTMS) e inorgánica (TMOS) del gel. Para esta formulación no se aprecia un gran cambio en las bandas asociadas a las vibraciones del anillo epoxídico (2937 cm^{-1} y 1635 cm^{-1}) aunque la banda asociada con la red siloxánica (Si-O-Si, 1100 cm^{-1} y 450 cm^{-1}) sí que aumenta con la concentración de precursor inorgánico.

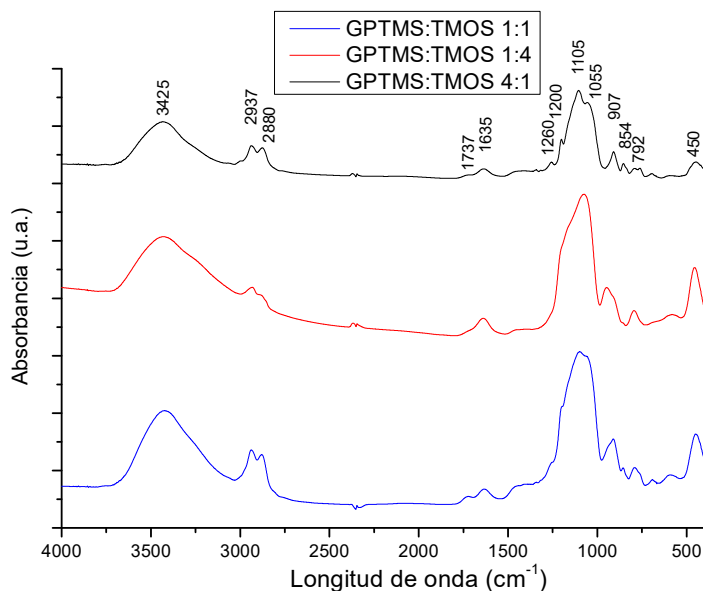


Figura 13. Espectros de infrarrojo para las formulaciones GPTMS:TMOS con relaciones molares de fase orgánica:fase inorgánica 4:1, 1:1 y 1:4

En la Tabla 3 se recogen las asignaciones de las principales bandas del espectro infrarrojo para los geles de la formulación GPTMS-TMOS [19], [20].

Tabla 3. Asignación de bandas para los principales grupos de la formulación GPTMS-TMOS

Longitud de onda (cm^{-1})	Asignación
3300-3500	ν_{OH} (Si-OH), ν_{OH} (H_2O)
2937	$\nu_{\text{C-H}_2}$ (anillo epoxídico) $\nu_{\text{C-H}}$ (O- CH_2CH_2)
2880	$\nu_{\text{C-H}}$ (Si-R)
1635	$\nu_{\text{C-O}}$ (anillo epoxídico)
1200	$\nu_{\text{CH}_2\text{-O-CH}_2}$
1055, 1105	$\nu_{\text{Si-O}}$ (Si-O-Si), $\nu_{\text{Si-O}}$ (Si-OCH ₃)
907	$\nu_{\text{C-H}_2}$ (anillo epoxídico)
450	$\delta_{\text{Si-O}}$ (Si-O-Si)

En la Figura 14 se pueden observar los espectros obtenidos para las formulaciones de MAPTMS:TMOS con variación en la concentración de los precursores de la fase orgánica (MAPTMS) e inorgánica (TMOS). En este caso sí que es posible observar diferencias en los picos significativos con la evolución en la concentración de los precursores. Las bandas típicas de la fracción característica, relacionadas con la vibración del grupo metacriloxi y localizadas a longitudes de onda de 1720 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} y 1164 cm^{-1} del precursor orgánico, disminuyen de forma clara con la concentración del precursor. Las bandas de absorción que aparecen sobre 2950 cm^{-1} se corresponden con vibraciones de tensión de los enlaces C-H en los grupos metil y alquil [21]. La banda estrecha que aparece sobre 1720 cm^{-1} se asocia con la vibración de tensión del enlace del grupo carbonilo C=O en el MAPTMS, mientras que el pico que aparece alrededor de 1636 cm^{-1} se atribuye a la vibración de los enlaces C=C del grupo metacrilato del MAPTMS [21]–[23]. En torno a 1085 cm^{-1} se encuentra una banda asociada con la vibración de tensión de los enlaces Si-O-C [24], [25].

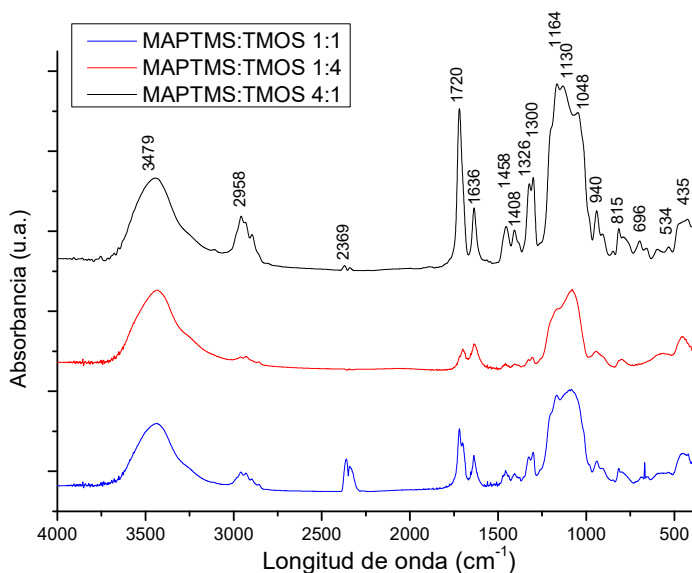


Figura 14. Espectros de infrarrojo para las formulaciones MAPTMS-TMOS con concentraciones molares de fase orgánica:fase inorgánica 4:1, 1:1 y 1:4.

Tabla 4. Asignación de bandas para los principales grupos de la formulación MAPTMS-TMOS

Longitud de onda (cm^{-1})	Asignación
3479	ν_{OH} (Si-OH), ν_{OH} (H_2O)
2958	$\nu_{\text{C-H}}$ (Si-R) $\nu_{\text{C-H}}$ (O- CH_2CH_2)
1720	$\nu_{\text{C=O}}$ (grupo metacriloxi)
1636	$\nu_{\text{C=C}}$ (grupo metacriloxi)
1458	δ_{CH_2} (grupo orgánico del Si-R)
1408	δ_{CH_2} (grupo orgánico del Si-R)
1326	δ_{CH_2} (grupo propilo)
1300	$\nu_{\text{asC-O}}$ (grupo metacriloxi)
1164	$\nu_{\text{SC-O}}$ (grupo metacriloxi)
1130	$\nu_{\text{Si-O}}$ (Si-O-Si)
1048	$\nu_{\text{Si-O}}$ (Si-O- CH_3)
940	$\nu_{\text{Si-O}}$ (SiOH de TMOS)
815	$\nu_{\text{Si-O}}$ (Si-O-Si)

6.4.3. Resonancia magnética nuclear en estado sólido (RMN)

6.4.3.1. ^{29}Si -RMN

La copolimerización del TMOS con cada uno de los modificantes orgánicos utilizados en esta investigación (MAPTMS, GPTMS, AMPTMS y MPTMS), se ha estudiado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) en estado sólido de alta resolución del núcleo ^{29}Si . El objetivo de estos estudios ha sido tratar de identificar el entorno de los átomos de silicio, con el fin de obtener información sobre el grado de polimerización y entrecruzamiento de los materiales híbridos resultantes.

En la investigación se han aplicado la técnica giro con ángulo mágico (^{29}Si RMN-MAS, Magic Angle Spinning) y la técnica giro con ángulo mágico (MAS) en combinación con polarización cruzada (CP, Cross Polarization) (^{29}Si RMN-CPMAS).

El núcleo de un átomo puede poseer un momento magnético (espín nuclear), que es el que entrega diferentes niveles de energía. La espectroscopía de RMN es una técnica que mide la energía asociada a la reorientación de los núcleos de los átomos en presencia de un campo magnético exterior. De esta forma, la técnica de RMN permite registrar el desplazamiento químico generado por un campo magnético. Dicho campo magnético lo que produce es una variación en los niveles de energía, la cual genera un desplazamiento químico, en estrecha dependencia con los niveles de energía magnética del núcleo atómico y el ambiente electrónico de la materia que lo rodea, en este caso, el núcleo atómico del silicio y el ambiente electrónico de la red órgano-silícica circundante.

Se ha encontrado que, en función del modificador orgánico utilizado, se observaban diferentes cambios químicos en los espectros ^{29}Si RMN-MAS y ^{29}Si RMN CPMAS. Se ha intentado asignar las señales a las unidades de estructura correspondientes de los geles. El análisis mediante ^{29}Si -RMN de los monolitos de los geles obtenidos permite conocer el ambiente químico de las inmediaciones de los átomos de silicio dentro de las redes, pudiendo saber de esta forma el grado de unión e hidrólisis de las formulaciones utilizadas.

El desplazamiento químico de los átomos de silicio dentro de la red siloxánica se identifica mediante la nomenclatura típica T^i y Q^i , como se explica a continuación [14].

Para identificar el número de uniones mediante puentes siloxano entre átomos de silicio se ha utilizado la nomenclatura T^i . El super índice indicará el número de uniones mediante estos puentes, siendo un máximo de 3, ya que los precursores orgánicos utilizados ((MAPTMS, GPTMS, AMPTMS y MPTMS)) cuentan con 3 grupos hidrolizables. En la Figura 15 se puede observar la correspondencia entre la nomenclatura y las uniones entre átomos de silicio.

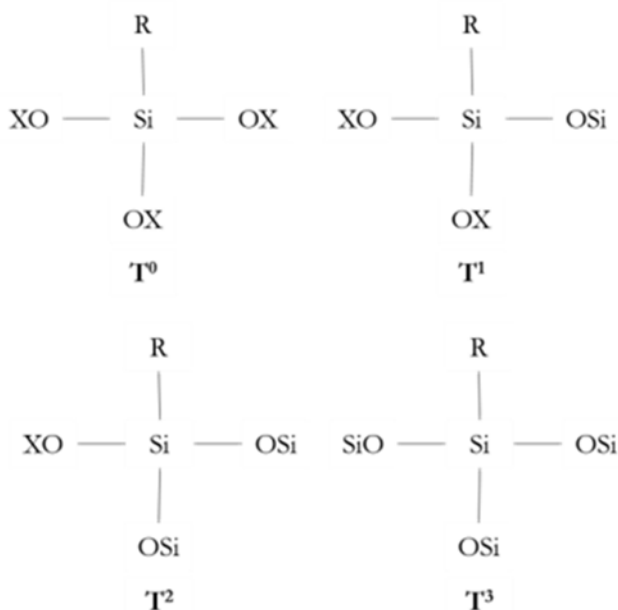


Figura 15. Correspondencia entre la nomenclatura T y el grado de unión de los silanos mediante puentes siloxano

Para estudiar el entorno químico del precursor inorgánico (TMOS), se utilizará la nomenclatura Q^i . Este precursor cuenta con 4 grupos alcoxi con capacidad de hidrolizarse, por lo que el átomo central de silicio puede asociarse, mediante 4 puentes siloxano, con 4 átomos de silicio. En la Figura 16 se muestra la correspondencia entre esta nomenclatura y las uniones posibles.

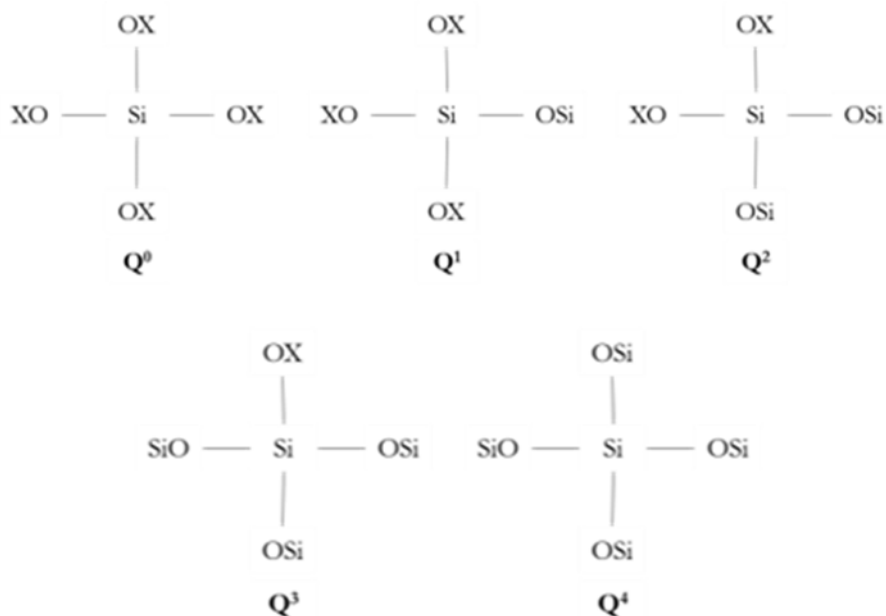


Figura 16 Correspondencia entre la nomenclatura Q y el grado de unión de los silanos mediante puentes siloxano

En la Figura 17 se muestra un ejemplo de la reacción entre el MAPTMS y el TMOS señalando las distintas unidades Q^i y T^i que pueden aparecer. Las unidades Q^1 y T^1 aparecen en las primeras etapas de hidrólisis y condensación, mientras que las Q^3 , Q^4 y T^3 se dan en las etapas finales, o gelificación, de las diferentes formulaciones.

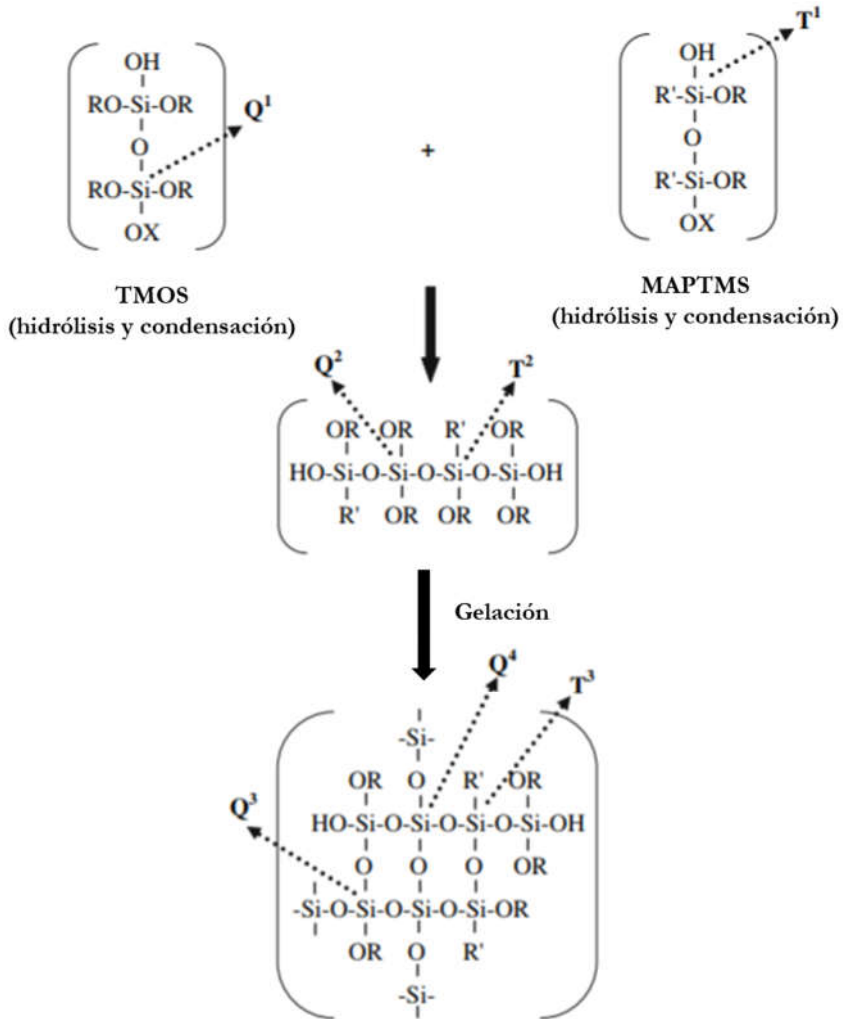


Figura 17. Evolución de las reacciones de hidrólisis, condensación y gelificación de la formulación de sol-gel MAPTMS:TMOS y nomenclatura T^o y Q^o de los diferentes átomos de Si [26]

Los espectros ^{29}Si -RMN de los monolitos de las formulaciones con diferentes componentes orgánicos se muestran en la Figura 18. En los espectros obtenidos se pueden observar 4 señales de distinta intensidad en torno a -58, -66, -101 y -110 ppm que se pueden asociar con unidades T^2 , T^3 , Q^3 y Q^4 , respectivamente. Las unidades T^i están relacionadas con el nivel de condensación de la fase orgánica, de esta forma la unidad T^2 se refiere a entornos $\text{CH}_2\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OR})$ y la unidad T^3 a entornos $\text{CH}_2\text{Si}(\text{OSi})_3$. Las unidades Q^i , en cambio, se relacionan con la condensación de la parte inorgánica de los geles (TMOS), estando asociadas las señales Q^3 y Q^4 con los entornos

$\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OR})$ y $\text{Si}(\text{OSi})_4$, respectivamente. Se puede apreciar que para las formulaciones MPTMS:TMOS y AMPTMS:TMOS tenemos una predominancia de unidades T^3 frente a las T^2 , esto indica que las estructuras siloxánicas formadas tienen un gran grado de policondensación y ramificación. La formulación GPTMS:TMOS muestra una predominancia de unidades T^2 frente a las T^3 , lo que indica que las redes siloxánicas se encuentran menos policondensadas y son más lineales que en el caso de los anteriores precursores [27]–[30].

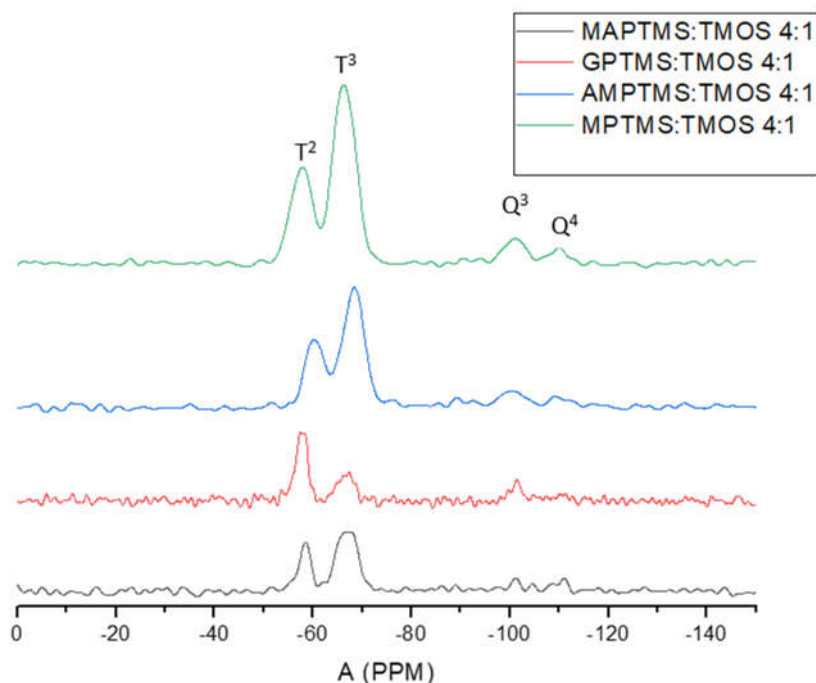


Figura 18. Espectros ^{29}Si -RMN de los monolitos pulverizados de MAPTMS, GPTMS, AMPTMS y MTMOS como precursores orgánicos y TMOS como precursor inorgánico con una relación molar fase orgánica:fase inorgánica de 4:1

Los espectros ^{29}Si -RMN de las formulaciones MAPTMS:TMOS y GPTMS:TMOS con las diferentes formulaciones se muestran en la Figura 19 y en la Figura 20.

Analizando los picos obtenidos se puede concluir que se alcanzó un buen grado de hidrólisis y condensación, puesto que aparecen las bandas Q^3 , Q^4 y

T² y T³, correspondientes con los máximos grados de sustitución de los precursores.

Como era de esperar, la intensidad de las bandas Q aumenta y la de las bandas T disminuye según va aumentando la concentración de TMOS, la parte inorgánica del gel híbrido, en las formulaciones.

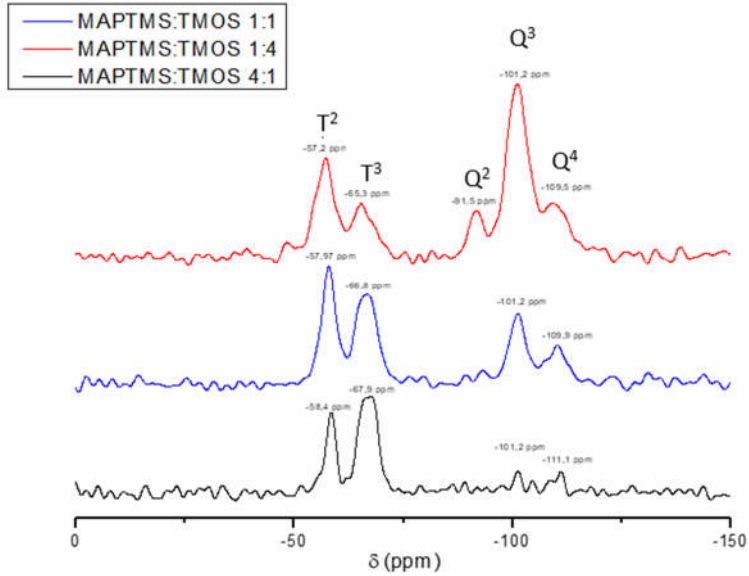


Figura 19. Espectros ²⁹Si-RMN de los monolitos pulverizados de la formulación MAPTMS:TMOS con variaciones en la relación molar de precursores 1:1, 1:4 y 4:1

Tabla 5. Valores de desplazamiento químico e intensidad de las señales de ²⁹Si-RMN de los monolitos de la formulación MAPTMS:TMOS

MAPTMS:TMOS	Desplazamiento químico (ppm)					Intensidad	
	T ²	T ³	Q ²	Q ³	Q ⁴	T ² /T ³	Q ² /Q ³ /Q ⁴
4:1	-58	-68	-	-101	-111	46/54	-/50/50
1:1	-58	-67	-	-101	-110	56/44	-/62/38
1:4	-57	-65	91	-101	-109	63/37	18/61/21

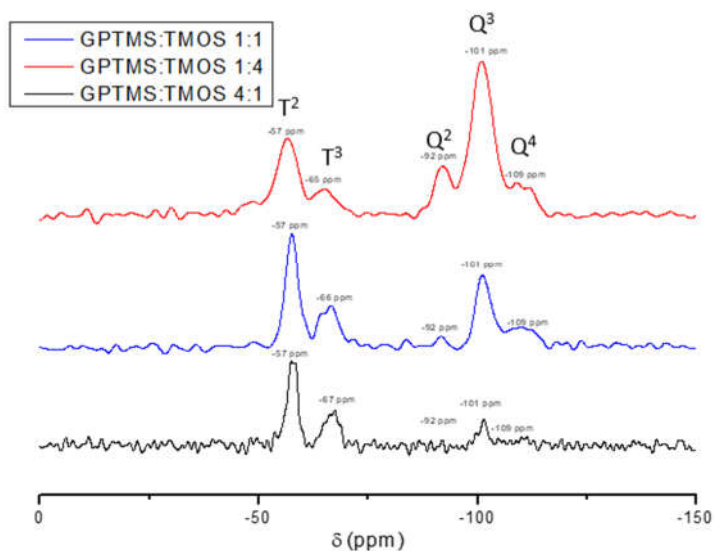


Figura 20. Espectros ^{29}Si -RMN de los monolitos pulverizados de la formulación GPTMS:TMOS con variaciones en la relación molar de precursores 1:1, 1:4 y 4:1

Las señales T³ y T² se corresponden con el TMOS completamente y parcialmente condensado, respectivamente. La aparición de las señales situadas en torno a desplazamientos químicos de -57 ppm (T²), -92 ppm (Q²) y -101 ppm (Q³) son debidas a la condensación incompleta de los grupos silanol, lo que lleva a una red inorgánica más abierta [31].

Tabla 6. Valores de desplazamiento químico e intensidad de las señales de ^{29}Si -RMN de los monolitos de la formulación GPTMS-TMOS

GPTMS-TMOS	Desplazamiento químico (ppm)					Intensidad	
	T2	T3	Q2	Q3	Q4	T2/T3	Q2/Q3/Q4
4:1	-57	-67	-	-101	-109	66/34	-/65/35
1:1	-57	-67	-	-101	-110	71/29	-/74/26
1:4	-57	-65	-92	-101	-110	72/28	22/62/16

6.4.3.2. ^{13}C -RMN

Los espectros ^{13}C -RMN-CPMAS (Figura 21) proporcionan información sobre la polimerización de los precursores utilizados en la formulación de los geles, permitiéndonos conocer la estructura carbonada de los materiales.

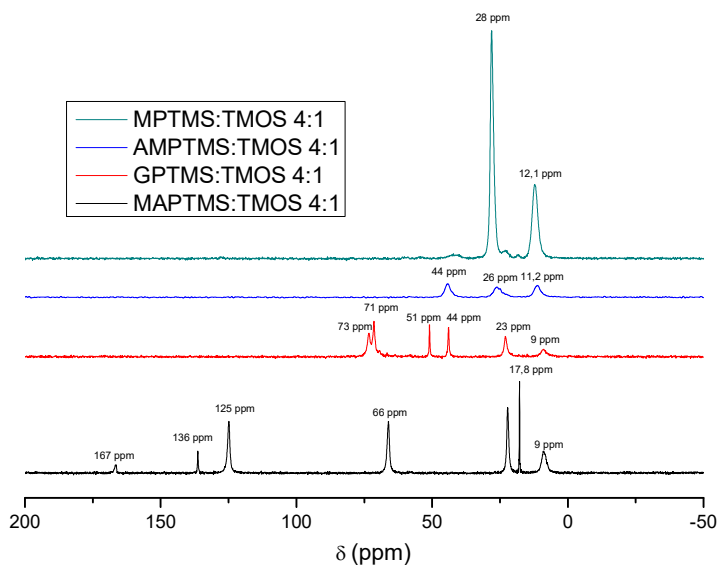


Figura 21. Espectros ^{13}C -RMN de los monolitos pulverizados de los geles de MAPTMS, GPTMS, AMPTMS y MTMOS como precursores orgánicos y TMOS como precursor inorgánico con una proporción molar fase orgánica:fase inorgánica de 4:1

En los espectros obtenidos para la formulación MAPTMS:TMOS (Figura 22) se pueden observar ciertos picos distintivos que proporcionan información sobre la polimerización de los grupos metacriloxi del MAPTMS. La señal en torno a los 167 ppm se asocia con los grupos carbonilo de los grupos metacriloxi sin polimerizar. Las señales en torno a 126 y 136 ppm se asocian con los carbonos de los grupos $\text{CH}_2=\text{C}$.

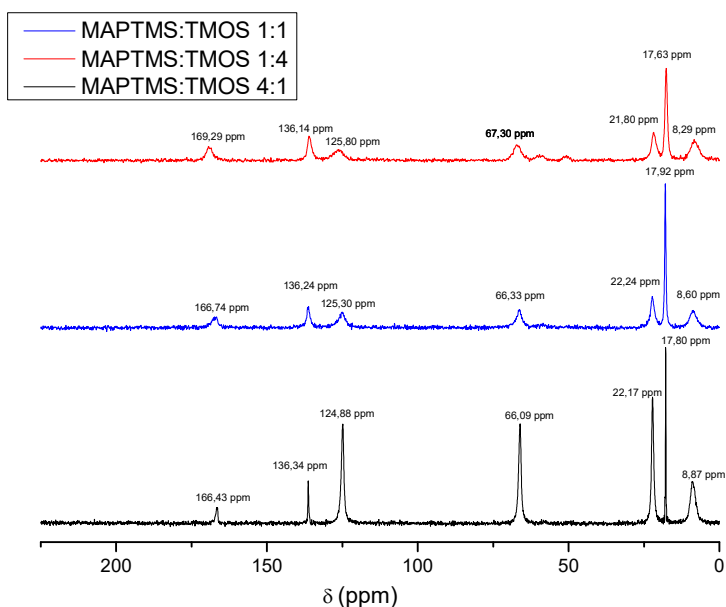


Figura 22. Espectros ^{13}C -RMN de los monolitos pulverizados de los geles con formulación GPTMS:TMOS con variaciones en la relación molar de precursores 1:1, 1:4 y 4:1

Los espectros obtenidos para las formulaciones GPTMS:TMOS (Figura 24) muestran una serie de picos característicos e interesantes. En torno a un desplazamiento de 43 y 51 ppm aparecen bandas relacionadas con los átomos de carbono del anillo epoxídico del GPTMS. Se aprecia que la intensidad de estas bandas disminuye conforme disminuye la concentración de este componente orgánico en la formulación del gel. Debería aparecer una banda en torno a 50 ppm relacionada con los grupos OCH_3 , por lo que su ausencia indica que la hidrólisis de nuestra fase orgánica es completa. La banda que aparece en el desplazamiento de 22 ppm está relacionada con el carbono del CH_2 (Cb en la Figura 23), mientras que las bandas que aparecen en torno a 44 y 51 ppm están relacionadas con los átomos de carbono de los extremos del anillo epoxídico (Cf y Ce en la Figura 23) [32]. La aparición de las bandas relacionadas con los carbonos Cf y Ce indica que durante el proceso sol-gel no ha tenido lugar la apertura del anillo epoxídico, probablemente por no haber acidificado lo suficiente la solución.

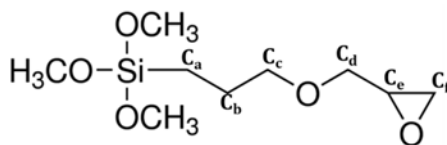


Figura 23. Molécula de GPTMS con los carbonos identificados [32]

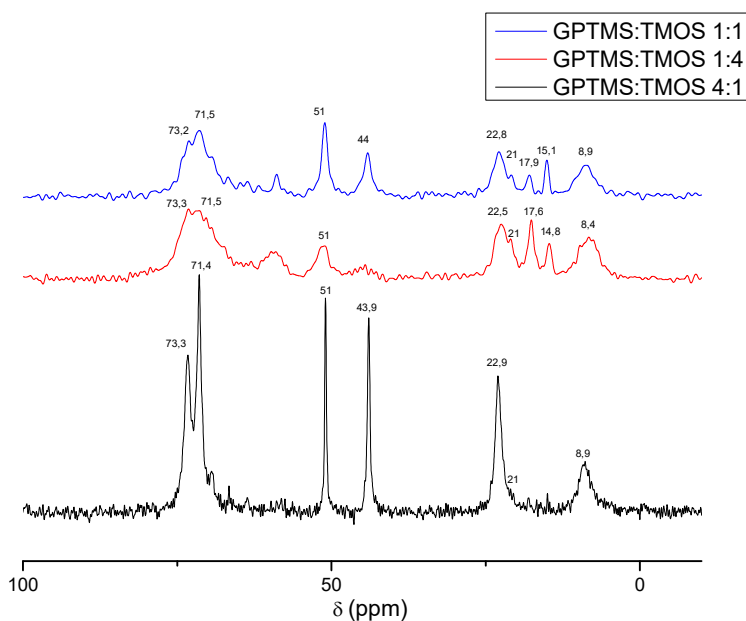


Figura 24. Espectros ^{13}C -RMN de los monolitos pulverizados de los geles con formulación GPTMS:TMOS con variaciones en la relación molar de precursores 1:1, 1:4 y 4:1

6.5. Caracterización química de los geles dopados

Una vez caracterizados y ensayados los blancos de los diferentes geles sobre las aleaciones comerciales de magnesio los blancos de los diferentes geles, se procedió a dopar las formulaciones con inhibidores de la corrosión y nanopartículas (como se explicó en la introducción de este capítulo), a efectos de lograr una mejora en las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos.

El objetivo de esta sección es la caracterización de los geles dopados con nanopartículas e inhibidores de la corrosión para su posterior aplicación sobre las aleaciones de magnesio.

6.5.1. Análisis térmico (DTA/TGA)

Los análisis térmicos se llevaron a cabo para evaluar la estabilidad térmica de los geles híbridos en función de los precursores e inhibidores utilizados.

En la Figura 25 se muestran los termogramas obtenidos de la formulación MAPTMS:TMOS con una relación molar 4:1, dopada con una concentración que varió del 0,1% al 0,3% en peso (respecto al precursor orgánico del sol-gel) de BTA. Si bien la cantidad de inhibidor utilizada es muy pequeña, es posible valorar ciertas diferencias entre los distintos termogramas. En todas las formulaciones se aprecian tres regiones claramente diferenciadas. En la Región I, localizada entre los 100 °C y los 350 °C, se observa una pérdida de peso atribuida a la evaporación de los solventes y el agua atrapada en los geles. La Región II, donde tiene lugar una pronunciada pérdida de peso, se extiende desde los 350 °C hasta los 600 °C, aproximadamente. Es en esta zona donde se produce la pirólisis de los grupos orgánicos de las muestras. En la Región III, desde los 600 °C hasta la temperatura final del ensayo, tiene lugar la combustión completa de la parte orgánica de los híbridos.

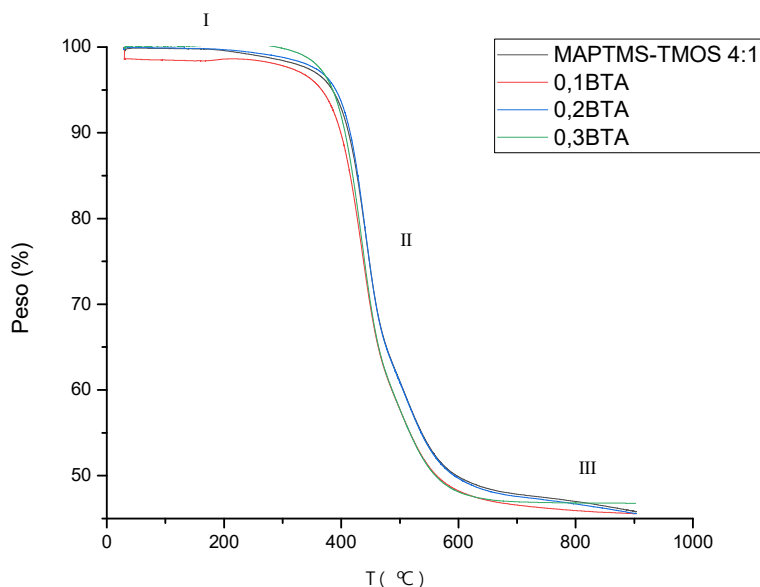


Figura 25. Termogramas de las formulaciones MAPTMS:TMOS dopadas con un 0,1, 0,2 y 0,3% en peso de BTA (MAPTMS:BTA)

En la Tabla 7 se recogen los valores de pérdida de peso en función de la temperatura de la formulación MAPTMS:TMOS dopado con benzotriazol.

Tabla 7. Valores termogravimétricos obtenidos para las formulaciones MAPTMS:TMOS 4:1 dopadas con un 0,1, 0,2 y 0,3% en peso de BTA (MAPTMS:BTA)

Formulación	Pérdida de peso (%)		
	300 °C	600°C	800°C
MAPTMS:TMOS 4:1 (0% BTA)	3	50	53
0,1% BTA	4	52	54
0,2% BTA	2	50	53
0,3% BTA	2	52	53

Pese a no existir una gran variación en los valores de pérdida de peso en las diferentes regiones de los termogramas se puede apreciar menores pérdidas en la Región I conforme aumenta la cantidad de ZrO_2 en el recubrimiento.

En la Figura 26 se muestran los termogramas obtenidos para las formulaciones de GPTMS:TMOS 4:1 dopadas con ZrO_2 y en la Tabla 8 se recogen los valores de pérdida de peso en las diferentes regiones del termograma. Se puede observar un ligero aumento de la estabilidad térmica de los geles, con un desplazamiento de las pérdidas de peso a mayores temperaturas. La adición de un 0,3% en peso de cisteína a la formulación que contiene un 0,6% en peso de ZrO_2 hace que se obtenga una menor pérdida de peso en la Región I, aunque en la Región III se alcancen mayores valores de pérdida.

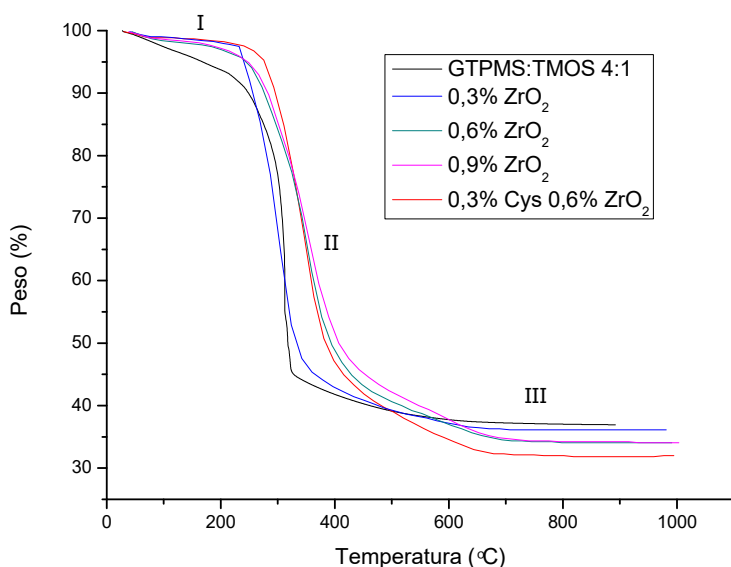


Figura 26. Termogramas de las formulaciones GPTMS:TMOS 4:1 dopadas con un 0,3%, 0,6% y 0,9% en peso de ZrO_2 (GPTMS: ZrO_2)

Tabla 8. Valores termogravimétricos obtenidos para las formulaciones GPTMS:TMOS 4:1 dopadas con un 0,3%, 0,6% y 0,9% en peso de ZrO_2 (GPTMS: ZrO_2)

Formulación	Pérdida de peso (%)		
	300 °C	600°C	800°C
GPTMS:TMOS 4:1 (0% ZrO_2 -Cys)	10	58	63
0,3% ZrO_2	8	58	64
0,6% ZrO_2	6	54	66
0,9% ZrO_2	5	50	66
0.3% Cys – 0,6% ZrO_2	3	53	68

En la Figura 27 y en la Tabla 9 se presentan los resultados de los termogramas de las formulaciones GPTMS:TMOS 4:1 dopados con L-cisteína. La adición de la cisteína a las formulaciones provoca una menor pérdida de peso en la Región I para todas las concentraciones, aunque conforme se avanza a mayores temperaturas los valores de pérdida tienden a igualarse.

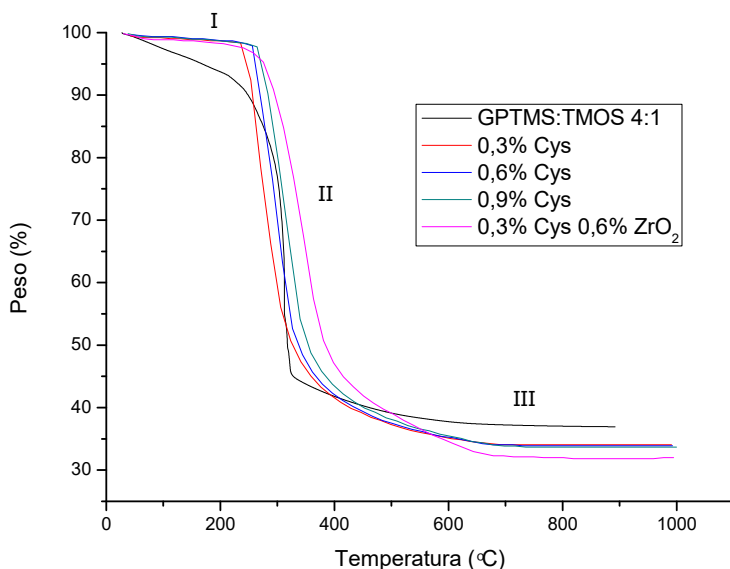


Figura 27. Termogramas de las formulaciones GPTMS:TMOS 4:1 dopadas con un 0,3%, 0,6% y 0,9% en peso de L-cisteína (GPTMS:Cys)

Tabla 9. Valores termogravimétricos obtenidos para las formulaciones GPTMS:TMOS 4:1 dopadas con un 0,3%, 0,6% y 0,9% en peso de L-cisteína (GPTMS:Cys)

Formulación	Pérdida de peso (%)		
	300 °C	600°C	800°C
GPTMS:TMOS 4:1 (0% Cys-ZrO ₂)	10	58	63
0,3% Cys	8	58	66
0,6% Cys	2	58	66
0,9% Cys	2	56	66
0.3% Cys – 0,6% ZrO ₂	3	53	68

6.5.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los monolitos de los geles pulverizados fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Debido a que la

caracterización de los geles sin dopar se realizó previamente, esta parte del estudio se centra sólo en discutir las bandas características que aparecen debido a la adición de los diferentes inhibidores.

En la Figura 28 se presenta el espectro obtenido para la formulación de sol-gel MAPTMS:TMOS 4:1 con una relación molar de 9:1, 3:1 y 1:1 MAPTMS:BTA. En las formulaciones dopadas con mayor cantidad de BTA se pueden distinguir, además de las bandas relacionadas con los silanos descritas anteriormente, una serie de bandas asociadas con grupos característicos de este compuesto. La banda cercana a 750 cm^{-1} estaría asociada con la vibración de flexión del anillo aromático, mientras que la banda cercana a los 1400 cm^{-1} es característica de la vibración del anillo aromático y del triazol. En torno a 3400 cm^{-1} se puede encontrar la banda relacionada con el estiramiento del -NH y a 1210 cm^{-1} la vibración del enlace -N=N- . Entre 2700 y 3100 cm^{-1} se encuentra la vibración de flexión del enlace -C-N [33]–[36]. Aunque algunos picos se solapan con bandas asociadas con otros enlaces, en la Figura 28 se señalan con una flecha los anteriormente comentados. Tanto la banda situada a 1210 cm^{-1} como la situada a los 750 cm^{-1} , aumentan su intensidad conforme aumenta la concentración del inhibidor.

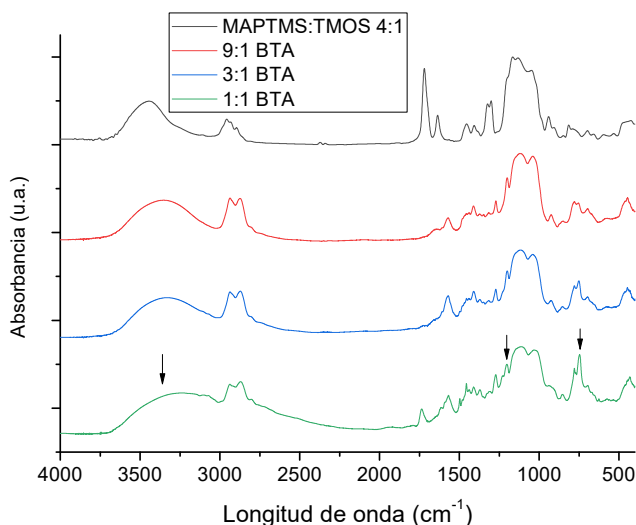


Figura 28. Espectro FTIR obtenido para las formulaciones MAPTMS:TMOS 4:1, sin modificar (blanco) y modificado con benzotriazol (BTA) como inhibidor, en concentraciones molares MAPTMS:BTA de 9:1, 3:1, 1:1

En la Figura 29 se presenta el espectro FTIR obtenido para la formulación GPTMS:TMOS 4:1 dopada con cisteína en concentraciones molares de 9:1, 3:1 y 1:1 (GPTMS:Cys). A concentraciones relativamente elevadas de inhibidor es posible observar dos bandas características del grupo tiol de este compuesto, concretamente, a una longitud de onda de 2550 cm^{-1} existe una pequeña banda asociada a la vibración de estiramiento y a 942 cm^{-1} la vibración de flexión del grupo -SH . A una longitud de onda de 1590 cm^{-1} aparece una banda relacionada con la vibración asimétrica de estiramiento del -COO^{-1} [37], [38].

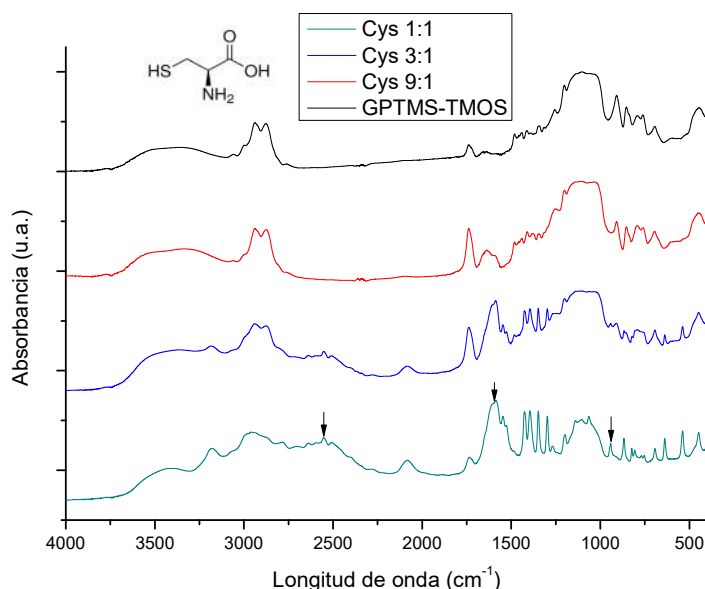


Figura 29. Espectro FTIR obtenido para las formulaciones GPTMS:TMOS 4:1 con L-cisteína como inhibidor, en concentraciones molares GPTMS:Cys 1:1, 3:1, 9:1, respectivamente

En la Figura 30 se presenta el espectro FTIR obtenido para la formulación GPTMS:BTAA 4:1 dopada con BTAA en concentraciones molares de 9:1, 3:1 y 1:1 (GPTMS:BTAA). Como sucede en el espectro mostrado en la Figura 28, existe una banda alrededor de 750 cm^{-1} relacionada con la flexión del anillo aromático, y otra próxima a los 1400 cm^{-1} característica de la vibración del anillo aromático y del triazol [33]–[36]. La intensidad de estos dos picos aumenta con la concentración del inhibidor en la formulación.

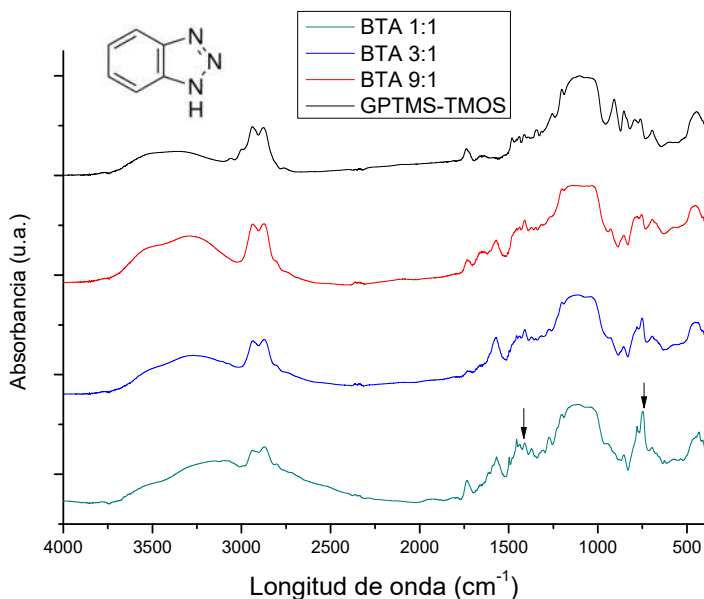


Figura 30. Espectro FTIR obtenido para las formulaciones GPTMS:TMOS 4:1 sin modificar (blanco) y modificadas con benzotriazol (BTA) como inhibidor, en concentraciones molares GPTMS:BTA de 1:1, 3:1 y 9:1, respectivamente

En la Figura 31 se presenta el espectro FTIR obtenido para la formulación GPTMS:TMOS 4:1 dopada con cisteína y ZrO_2 a bajas concentraciones. Si se contara con una mayor concentración de partículas de ZrO_2 en las formulaciones sería posible apreciar una fuerte banda de absorción a 471 cm^{-1} correspondiente a la zirconia. También es posible que tenga lugar la condensación entre los silanos y la zirconia, integrándose así en la red organosilícica. Si éste fuera el caso, debería aparecer una banda característica en torno a $945\text{--}980 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a enlaces Zr-O-Si [39]–[43]. Debido a que la cantidad de zirconia utilizada en los geles es muy pequeña, es probable que las bandas se encuentren enmascaradas. Por este mismo motivo no es posible distinguir los picos característicos de la cisteína que aparecen en los espectros comentados anteriormente en las formulaciones.

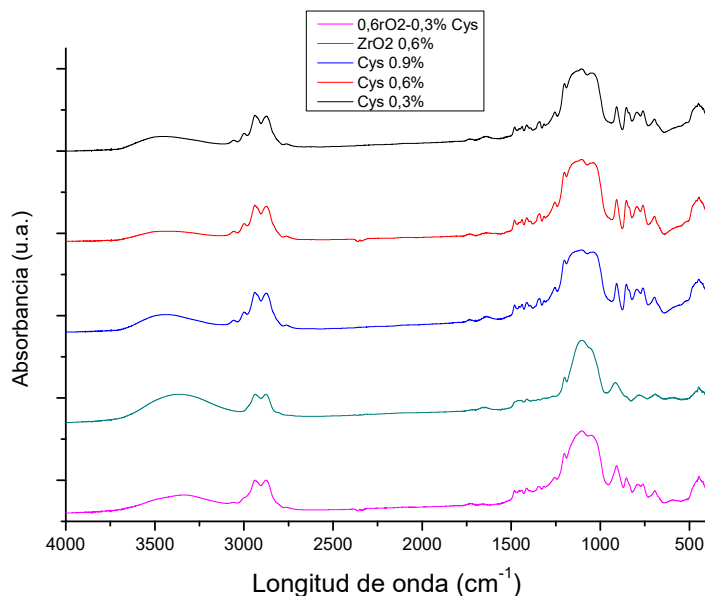


Figura 31. Espectro FTIR obtenido para las formulaciones GPTMS:TMOS 4:1 con zirconia y cisteína como inhibidores en concentraciones en peso de L-cisteína de 0,3%, 0,6% y 0,9% y un 0,6% en peso de ZrO_2 .

6.6 Conclusiones

Se ha podido determinar la estabilidad térmica de los geles mediante el análisis termogravimétrico, observando que los geles más estables fueron aquellos que contenían como precursor orgánico en su formulación el AMPTMS y el MPTMS.

Los análisis mediante FTIR mostraron que se formaron las redes polisiloxánicas híbridas y se alcanzaron unos buenos niveles de hidrólisis y condensación. Estos datos fueron corroborados mediante los análisis por ^{29}Si -RMN y ^{13}C -RMN, en cuyos espectros se apreció la ausencia de bandas relacionadas con grupos hidrolizables y la aparición de bandas a desplazamientos químicos que se relacionan con las unidades T^2 , T^3 , Q^3 y Q^4 , siendo éstos los grados máximos de hidrólisis y condensación alcanzables.

En el caso de la formulación GPTMS:TMOS es importante destacar que el anillo epoxídico no se abrió durante las reacciones de formación del gel, ya que en los espectros de ^{13}C -RMN aparecen bandas en torno a 44 y 51 ppm relacionadas con los carbonos de los extremos del anillo oxirano.

No existen diferencias significativas en los resultados obtenidos mediante TGA para las muestras dopadas con BTA. Sin embargo, las muestras dopadas con concentraciones mayores del 0'1 % en peso de ZrO_2 y L-Cys presentaron una mejora en la estabilidad térmica a temperaturas menores a 300 °C.

A bajas concentraciones los análisis mediante FTIR no muestran las bandas características de las sustancias dopantes. Estos picos comienzan a ser visibles a relaciones molares mayores de 9:1 (silano:dopante).

6.7 Bibliografía

- [1] O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich, and S. Sampath, "Sol-gel materials in electrochemistry," *Chem. Mater.*, vol. 9, no. 11, pp. 2354–2375, 1997.
- [2] C. D. Yfantis, S. Depountis, and D. K. Yfantis, "Chrome-free sol-gel silane coatings for corrosion protection of al alloys," in *Proceedings of the 1st WSEAS Int. Conf. Mater. Sci.*, 2008, pp. 82–85.
- [3] S. S. Pathak, A. S. Khanna, and T. J. M. Sinha, "Sol gel derived organic-inorganic hybrid coating: A new era in corrosion protection of material," *Corros. Rev.*, vol. 24, no. 5–6, pp. 281–306, 2006.
- [4] A. Walcarius, D. Mandler, J. A. Cox, M. Collinson, and O. Lev, "Exciting new directions in the intersection of functionalized sol-gel materials with electrochemistry," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, pp. 3663–3689, 2005.
- [5] G. Jonschker, *Sol-Gel-Technology in Praxis*. Vincentz Network, 2014.
- [6] S. K. Medda, D. Kundu, and G. De, "Inorganic-organic hybrid coatings on polycarbonate.: Spectroscopic studies on the simultaneous polymerizations of methacrylate and silica networks," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 318, no. 1–2, pp. 149–156, 2003.
- [7] S. S. Pathak and A. S. Khanna, "Synthesis and performance evaluation of environmentally compliant epoxysilane coatings for aluminum alloy," *Prog. Org. Coat.*, vol. 62, no. 4, pp. 409–416, 2008.
- [8] J. H. Osborne, K. Y. Blohowiak, S. R. Taylor, C. Hunter, G. Bierwagon, B. Carlson, D. Bernard and M. S. Donley, "Testing and evaluation of nonchromated coating systems for aerospace applications," *Prog. Org. Coat.*, vol. 41, no. 4, pp. 217–225, 2001.
- [9] M. J. Owen, "3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane," in *Progress in Silicones and Silicone-Modified Materials*, vol. 1154, 0 vols., American Chemical Society, 2013, pp. 47–56.
- [10] U. Tiringer, I. Milošev, A. Durán, and Y. Castro, "Hybrid sol-gel coatings based on GPTMS/TEOS containing colloidal SiO₂ and cerium nitrate for

increasing corrosion protection of aluminium alloy 7075-T6," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 85, no. 3, pp. 546–557, 2018.

[11]A. Zarrouk, B. Hammouti, A. Dafali, and H. Zarrok, "L-Cysteine methyl ester hydrochloride: A new corrosion inhibitor for copper in nitric acid," *Pharma Chim*, vol. 3, no. 4, pp. 266–274, 2011.

[12]"Nanostructured Thin Films and Coatings: Functional Properties," *CRC Press*, 16-Jun-2017. [Online]. Available: <https://www.crcpress.com/Nanostructured-Thin-Films-and-Coatings-Functional-Properties/Zhang/p/book/9781138114753>. [Accessed: 16-Aug-2018].

[13]A. Jiménez-Morales, "Sensores electroquímicos y membranas de separación iónica basados en materiales organopolisiloxánicos que incorporan compuestos ionóforos o enzimas," Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, 1999.

[14]A. A. E. Hadad, D. Carbonell, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, B. Casal, and J. C. Galván, "Preparation of sol–gel hybrid materials from γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and tetramethyl orthosilicate: study of the hydrolysis and condensation reactions," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 289, no. 17–18, pp. 1875–1883, Nov. 2011.

[15]A.A. El-Hadad, "An approach to the design of new smart coatings with self-healing and biomimetic properties," Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, 2012.

[16]S. Yu, T. K. S. Wong, X. Hu, and K. Pita, "The Effect of TEOS/MTES Ratio on the Structural and Dielectric Properties of Porous Silica Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 5, pp. F116–F121, Jan. 2003.

[17]C. Jing and J. Hou, "Sol-gel-derived alumina/polyvinylpyrrolidone hybrid nanocomposite film on metal for corrosion resistance," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, pp. 697–705, 2007.

[18]I. A. Rahman, M. Jafarzadeh, and C. S. Sipaut, "Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 5, pp. 1883–1888, Jul. 2009.

- [19]C. Ramírez, M. Rico, A. Torres, L. Barral, J. López, and B. Montero, "Epoxy/POSS organic–inorganic hybrids: ATR-FTIR and DSC studies," *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 10, pp. 3035–3045, 2008.
- [20]M. Colilla, P. Aranda, M. Darder, and E. Ruiz-Hitzky, "Silacrown modified xerogels as functional hybrid materials for carbon composite electrodes," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 13, no. 1–2, pp. 227–236, 2010.
- [21]M. A. Rodriguez, M. J. Liso, F. Rubio, J. Rubio, and J. L. Oteo, "Study of the reaction of γ – methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ – MPS) with slate surfaces," *J. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 16, pp. 3867–3873, Aug. 1999.
- [22]J. P. Matinlinna, M. Özcan, L. V. J. Lassila, and P. K. Vallittu, "The effect of a 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane and vinyltriisopropoxysilane blend and tris(3-trimethoxysilylpropyl)isocyanurate on the shear bond strength of composite resin to titanium metal," *Dent. Mater.*, vol. 20, no. 9, pp. 804–813, Nov. 2004.
- [23]M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, and A. Dufresne, "Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 7, pp. 1627–1639, Jun. 2007.
- [24]D. Zhu and W. J. van Ooij, "Structural characterization of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine silanes by Fourier-transform infrared spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 9, pp. 1235–1260, Jan. 2002.
- [25]T. Gunji, Y. Makabe, N. Takamura, and Y. Abe, "Preparation and characterization of organic–inorganic hybrids and coating films from 3-methacryloxypropylpolysilsesquioxane," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 15, no. 8, pp. 683–692, Jul. 2001.
- [26]Y.-H. Han, A. Taylor, M. D. Mantle, and K. M. Knowles, "UV curing of organic–inorganic hybrid coating materials," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 43, no. 1, pp. 111–123, Jul. 2007.
- [27]V. H. V. Sarmiento, M. G. Schiavetto, P. Hammer, A. V. Benedetti, C. S. Fugivara, P. H. Suegama, S. H. Pulcinelli and C. V. Santilli, "Corrosion

protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 16, pp. 2689–2701, May 2010.

[28]S. A. Pellice, R. J. J. Williams, I. Sobrados, J. Sanz, Y. Castro, M. Aparicio and A. Durán, “Solutions of hybrid silica microgels as precursors of sol-gel coatings,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 32, pp. 3318–3325, Aug. 2006.

[29]S.-R. Zhai, Y. Song, B. Zhai, Q.-D. An, and C.-S. Ha, “One-pot synthesis of hybrid mesoporous xerogels starting with linear polymethylhydrosiloxane and bridged bis-(trimethoxysilyl)ethane,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 163, pp. 178–185, Nov. 2012.

[30]M. Criado, I. Sobrados, and J. Sanz, “Polymerization of hybrid organic-inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 77, no. 4, pp. 880–891, Apr. 2014.

[31]A. Serra, X. Ramis, and X. Fernández-Francos, “Epoxy Sol-Gel Hybrid Thermosets,” *Coatings*, vol. 6, no. 1, p. 8, Feb. 2016.

[32]Frings, S (Suzanne), “Organic-inorganic hybrid coatings: based on polyester resins and in situ formed silica.” Technische Universiteit Eindhoven, 1999.

[33]B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, F. Askari, and M. Mahdavian, “Synthesis and characterization of a new generation of inhibitive pigment based on zinc acetate/benzotriazole: Solution phase and coating phase studies,” *Dyes Pigments*, vol. 122, pp. 331–345, Nov. 2015.

[34]M. M. Mennucci, E. P. Banczek, P. R. P. Rodrigues, and I. Costa, “Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 31, no. 6, pp. 418–424, Jul. 2009.

[35]S. Peng, W. Zhao, H. Li, Z. Zeng, Q. Xue, and X. Wu, “The enhancement of benzotriazole on epoxy functionalized silica sol-gel coating for copper protection,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 284–290, Jul. 2013.

- [36]S. H. Sonawane, B. A. Bhanvase, A. A. Jamali, S. K. Dubey, S. S. Kale, D. V. Pinjari, R. D. Kulkarni, P. R. Gogate and A. B. Pandit, "Improved active anticorrosion coatings using layer-by-layer assembled ZnO nanocontainers with benzotriazole," *Chem. Eng. J.*, vol. 189–190, pp. 464–472, May 2012.
- [37]L. S. B. Upadhyay and N. Verma, "Dual immobilization of biomolecule on the glass surface using cysteine as a bifunctional linker," *Process Biochem.*, vol. 49, no. 7, pp. 1139–1143, Jul. 2014.
- [38]G. I. Andrade, E. F. Barbosa-Stancioli, A. A. P. Mansur, W. L. Vasconcelos, and H. S. Mansur, "Small-angle X-ray scattering and FTIR characterization of nanostructured poly (vinyl alcohol)/silicate hybrids for immunoassay applications," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 450–463, Jan. 2008.
- [39]C. Guermeur, J. Lambard, J.-F. Gerard, and C. Sanchez, "Hybrid polydimethylsiloxane-zirconium oxo nanocomposites. Part 1 Characterization of the matrix and the siloxane-zirconium oxo interface," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, no. 3, pp. 769–778, Jan. 1999.
- [40]Z. Dang, B. G. Anderson, Y. Amenomiya, and B. A. Morrow, "Silica-Supported Zirconia. 1. Characterization by Infrared Spectroscopy, Temperature-Programmed Desorption, and X-ray Diffraction," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 39, pp. 14437–14443, Sep. 1995.
- [41]Z. Zhan and H. C. Zeng, "A catalyst-free approach for sol–gel synthesis of highly mixed ZrO₂–SiO₂ oxides," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 243, no. 1, pp. 26–38, Jan. 1999.
- [42]T. Mori, H. Yamamura, H. Kobayashi, and T. Mitamura, "Preparation of High-Purity ZrSiO₄ Powder Using Sol–Gel Processing and Mechanical Properties of the Sintered Body," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 9, pp. 2420–2426.
- [43]K. Alhooshani, T.-Y. Kim, A. Kabir, and A. Malik, "Sol–gel approach to in situ creation of high pH-resistant surface-bonded organic–inorganic hybrid zirconia coating for capillary microextraction (in-tube SPME)," *J. Chromatogr. A*, vol. 1062, no. 1, pp. 1–14, Jan. 2005.

Capítulo 7

Efecto del óxido nativo en la corrosión de las muestras recubiertas

RESUMEN	227
7.1 INTRODUCCIÓN.....	228
7.2 OBJETIVOS	230
7.3 RESULTADOS Y DISCUSION.....	230
7.3.1 Caracterización fisicoquímica y estructural	230
7.3.2 Comportamiento anticorrosivo en soluciones diluidas de NaCl.....	235
7.4 CONCLUSIONES	251
7.5 BIBLIOGRAFÍA	253

Resumen

En este capítulo se describen los resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de protección frente a la corrosión de películas delgadas híbridas órgano-inorgánicas aplicadas sobre sustratos de las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61. Con estos estudios se ha buscado la mayor información posible sobre los factores químicos de interacción metal/recubrimiento que influyen en la formación de los recubrimientos sol-gel y en la corrosión posterior del sustrato metálico, cuando éste se somete a condiciones adversas, concretamente a ensayos de inmersión en soluciones acuosas salinas. El objetivo ha sido estudiar cómo afecta la condición superficial de los sustratos de Mg-Al en los procesos de formación de los geles cuando, sobre dichas aleaciones de alta reactividad, se depositan soles de carácter ácido. Es previsible que finalmente estos fenómenos afecten también al comportamiento del sistema metal/recubrimiento sol-gel en contacto con medios acuosos salinos.

Los recubrimientos órgano-inorgánicos se han preparado mediante procesos sol-gel y se han depositado sobre las superficies metálicas aplicando técnicas de inmersión (*dip-coating*). Los precursores organopolisiloxánicos utilizados han sido el γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS) y el tetrametilortosilicato (TMOS). Se ha tratado de determinar la relación existente entre los procesos de degradación de la película de sol-gel y la composición de la aleación que se utiliza como sustrato metálico mediante ensayos de inmersión del sistema metal/recubrimiento a soluciones acuosas de NaCl 0,6 M a tiempos de exposición variable. Con este propósito, se han aplicado técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y mediciones de evolución de hidrógeno. Previamente, los recubrimientos se han caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

Los resultados obtenidos revelan que las películas sol-gel formadas sobre la superficie de la aleación AZ61 son mucho más perfectas y uniformes que las formadas sobre la aleación AZ31. Este comportamiento se atribuye al efecto de la película de óxido nativo que presentaba inicialmente la superficie de la aleación AZ61, la cual, como se ha confirmado en los capítulos precedentes de esta Tesis Doctoral, inhibe el ataque del magnesio cuando estas aleaciones se ponen en contacto con medios acuosos salinos.

Los resultados obtenidos indican que el sustrato de AZ61 recubierto con películas sol-gel tiende a desarrollar productos de corrosión a una velocidad más lenta que el sustrato de AZ31 recubierto con sol-gel, tendencia que puede cambiar al prolongar el tiempo de exposición. Después de 6 días de inmersión, se observa que los productos de corrosión generados durante los ensayos de inmersión, en el caso de la aleación AZ31 recubierta con sol-gel, ejercen un claro efecto inhibitor de la corrosión, en contraposición con el comportamiento observado cuando el sustrato es la aleación. Los resultados obtenidos en los análisis XPS, parecen indicar que este fenómeno se debe a un enriquecimiento superficial de carbonato.

7.1 Introducción

En los capítulos precedentes se ha constatado experimentalmente la importancia que tienen en las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61 tanto las películas de óxido nativo generadas de forma natural, como las producidas durante el proceso de fabricación de colada continua de rodillos gemelos. Como se recordará, este proceso de colada continua consiste en la combinación de colada y laminado en caliente en una sola etapa. Aspectos relacionados con la microestructura, la naturaleza química de estos óxidos o con la posibilidad de que se produzca un enriquecimiento en aluminio bajo la superficie, provocado por la laminación en caliente, van a ser determinantes, en lo que se refiere al comportamiento frente a la corrosión de estas aleaciones en condiciones de servicio y, especialmente, cuando están expuestas a atmósferas marinas o sumergidas en medios acuosos salinos. Como ya se ha puntualizado en capítulos anteriores, las aleaciones de magnesio tienen una serie de propiedades ventajosas, como son por ejemplo alta estabilidad dimensional, baja densidad, alta resistencia mecánica, elevada conductividad térmica, buena capacidad de amortiguación, moldeabilidad, maquinabilidad y fácil reciclado [1]. Sin embargo, aunque la capa superficial compuesta de MgO y $Mg(OH)_2$ que se genera sobre ellas de forma espontánea, en general proporciona protección contra la corrosión al aire, es inestable en ambientes acuosos [2]. Una de las estrategias más efectivas de proteger contra la corrosión a los metales es separar la superficie metálica del medio corrosivo mediante la deposición de recubrimientos en la superficie [3]. En este caso, los recubrimientos protegen el sustrato, actuando como una barrera física entre el metal y su entorno [4]–[10]. Se pueden seguir muchas rutas para aplicar recubrimientos sobre superficies metálicas, por ejemplo, deposición electroquímica,

deposición por plasma o por proyección aerográfica, deposición física de vapor, deposición química de vapor o aplicando la tecnología sol-gel [11], [12].

La bibliografía científica publicada en las últimas décadas muestra que una interesante alternativa para tratar de mejorar la resistencia frente a la corrosión de estas aleaciones es aplicar sobre ellas recubrimientos protectores de tipo sol-gel. El método sol-gel permite obtener recubrimientos de alta reactividad, alta pureza, permitiendo el diseño y control a la medida de la estructura del recubrimiento y son además una alternativa fácil y económica para la incorporación de compuestos inorgánicos en matrices de naturaleza orgánica o viceversa [13]. Los híbridos órgano-inorgánicos preparados mediante el procedimiento sol-gel presentan gran interés por combinar al mismo tiempo en el material resultante las características del componente orgánico con las del componente inorgánico [13]. Estos recubrimientos han demostrado además que presentan buenas propiedades en la protección contra la corrosión de sustratos metálicos de naturaleza diversa, incluyendo las superficies de magnesio [14]–[19].

Para que un recubrimiento sea eficiente, es necesario que haya una buena adhesión entre la superficie metálica y el film depositado y, además, que haya una ausencia total de grietas [20]. Los organopolisiloxanos híbridos con largas cadenas alquílicas cumplen estos requisitos. Los grupos silanol (que surgen durante la hidrólisis de los grupos alcoxi) pueden reaccionar fácilmente con la superficie hidroxilada del magnesio y formar enlaces covalentes en la interfase metal-film (Me-O-Si) durante la etapa del curado de la capa de silanos [21]. Estos procesos favorecen que se produzca un aumento de la adherencia entre los silanos y la superficie metálica, lo cual es un aspecto fundamental para que se consiga con ellos una protección efectiva contra la corrosión del sustrato metálico [21]. El calentamiento que se aplica durante los procesos de secado y gelificación de las superficies recubiertas provoca la formación de una red de enlaces siloxano (Si-O-Si) mediante la condensación de los grupos silanol que no han reaccionado con la superficie del metal. Este entrecruzamiento dificulta la penetración de agentes agresivos, mejorando así la propiedad barrera de los recubrimientos sol-gel resultantes [22].

En las publicaciones 1, 2 y 4, referenciadas en el apéndice 1 de la presente Memoria, se describen detalladamente estos resultados.

7.2 Objetivos

El objetivo principal del presente estudio ha sido analizar el comportamiento frente a la corrosión de un recubrimiento híbrido polisiloxánico de tipo sol-gel, aplicado sobre aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61. La protección frente a la corrosión del recubrimiento sol-gel se ha evaluado utilizando principalmente técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y mediciones de la cantidad de hidrógeno producidas durante los ensayos de inmersión del sistema metal/recubrimiento sol-gel en soluciones acuosas de NaCl 0'6M. Así mismo, antes y después de su exposición a las soluciones acuosas salinas, sobre estas muestras de magnesio modificadas con los recubrimientos sol-gel se ha aplicado espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). De esta forma, se podrán comparar los resultados obtenidos en el presente estudio con los obtenidos previamente en los estudios del comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61, resultados descritos en los capítulos precedentes de la presente Memoria, sobre las que se han aplicado metodologías idénticas (capítulos 4 y 5).

A continuación, en este capítulo, se presenta un resumen de los resultados obtenidos durante los trabajos realizados durante esta nueva etapa de la investigación.

7.3 Resultados y discusion

A continuación, se muestran los resultados de la influencia de la composición del sustrato metálico sobre la protección anticorrosiva de películas delgadas sol-gel en aleaciones de magnesio.

7.3.1 Caracterización fisicoquímica y estructural

a) Evaluación óptica.

La Figura 1 muestra imágenes fotográficas de probetas de las aleaciones AZ31 y AZ61 recubiertas con películas delgadas de sol-gel, para dar una idea sobre el aspecto visual de los recubrimientos ensayados. Debido a la naturaleza incolora y transparente de los recubrimientos, puede observarse que sobre los sustratos metálicos se producen reflejos iridiscentes.

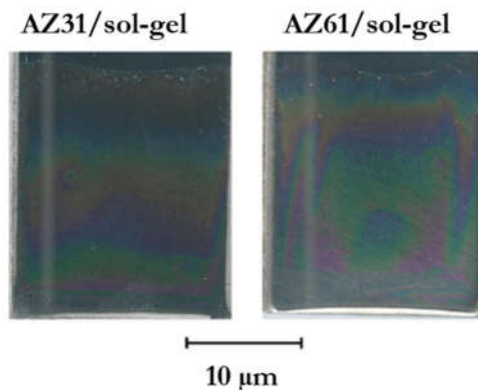
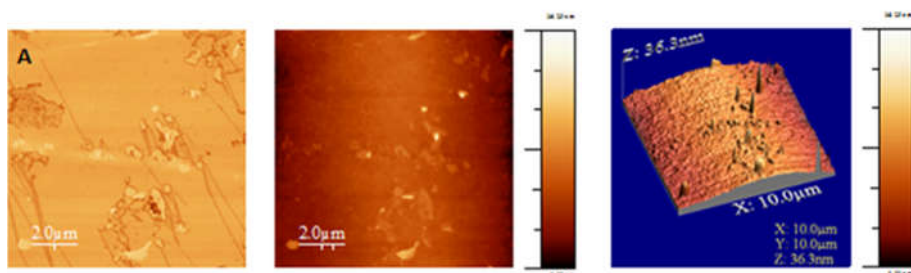


Figura 1. Imágenes ópticas de los recubrimientos sol-gel depositados sobre sustratos de las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61

b) Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

En la Figura 2 se comparan las imágenes topográficas 2D y 3D, obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), de las aleaciones recubiertas con sol-gel. Las observaciones mediante AFM (Figura 2b) muestran que sobre el sustrato de la aleación AZ61 se ha formado de un film homogéneo, libre de grietas y adherente, con lo que se puede predecir que el recubrimiento aplicado sobre esta aleación va a presentar una buena resistencia a la corrosión. La flexibilidad del recubrimiento puede ser debida al alto contenido en compuestos orgánicos del film, lo cual se ha confirmado mediante los análisis FTIR-ATR, descritos en el Capítulo 6 de la presente Memoria. En contraste, las imágenes de AFM realizadas sobre la aleación AZ31 recubierta con sol-gel, muestran que la película sol-gel formada sobre el sustrato metálico es de naturaleza porosa y además evidencian que dicha película presenta ciertos defectos (Figura 2a).

Recubrimiento sol-gel sobre AZ31



Recubrimiento sol-gel sobre AZ61

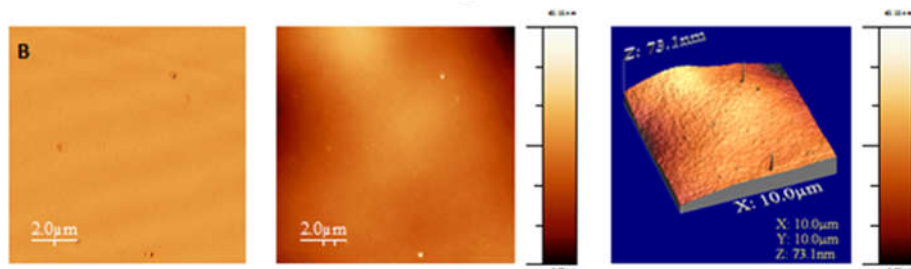


Figura 2. Imágenes AFM de la topografía de las películas sol-gel formadas sobre los sustratos de aleaciones AZ31 y AZ61

En la Tabla 1 se encuentran los valores de rugosidad RMS de las superficies de las aleaciones de magnesio y de los recubrimientos sol-gel, determinados mediante análisis de AFM. Los valores de rugosidad mostrados son el resultado de la media de 5 mediciones. Se aprecia que los valores de rugosidad de ambas muestras, AZ31 y AZ61, decrecen cuando se aplica el recubrimiento sol-gel sobre las superficies. Las imágenes obtenidas mediante AFM y estos resultados ponen de manifiesto que el sol-gel recubre totalmente las superficies. Además, en dicha Tabla 1 se muestra que los valores de rugosidad obtenidos son muy bajos, lo que puede indicar que los recubrimientos de sol-gel resultantes son muy homogéneos.

Tabla 1. Valores de la rugosidad RMS de las superficies de las aleaciones de Mg y de los recubrimientos sol-gel, obtenidas mediante AFM

	Muestra	Rugosidad RMS (nm)
Aleación desnuda	AZ31	7,40
	AZ61	8,37
Aleación recubierta	AZ31	3,98
	AZ61	3,89

c) Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de Rayos X (SEM/EDX)

Para analizar la composición química y determinar el espesor de los recubrimientos sol-gel se tomaron micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) a diferentes aumentos sobre cortes transversales de las muestras y se realizaron análisis mediante energía dispersiva de rayos X (EDX) (Figura 3). Dichas micrografías revelan que los recubrimientos sol-gel depositados sobre las aleaciones de magnesio son continuos, no presentan grietas y están fuertemente adheridos a los sustratos metálicos (Figura 3a y b). Estos análisis mostraron que el espesor de los recubrimientos está fuertemente influenciado por la naturaleza de la aleación de magnesio sobre la que se deposita. Los espesores de los recubrimientos oscilan en torno a los 2 μm en el caso de la aleación AZ31 y los 800 nm en el caso de la AZ61 (Figura 3a). Mediante el análisis por EDX es posible confirmar las zonas que se corresponden con el sustrato metálico y las zonas pertenecientes al sol-gel. En la Figura 3c se muestra el perfil de concentración atómica de los elementos Mg, Si, Al y Cu. Por último, a modo de ejemplo, la Figura 3d muestra que los espectros EDX de la zona de imagen atribuidos al recubrimiento presentan un contenido mayor en C y Si comparadas con aquellas zonas que corresponden al sustrato de aleación de Mg-Al. El incremento en C y Si se atribuye a la naturaleza orgánico-inorgánica del recubrimiento y revela que, efectivamente, está presente dicho recubrimiento sol-gel.

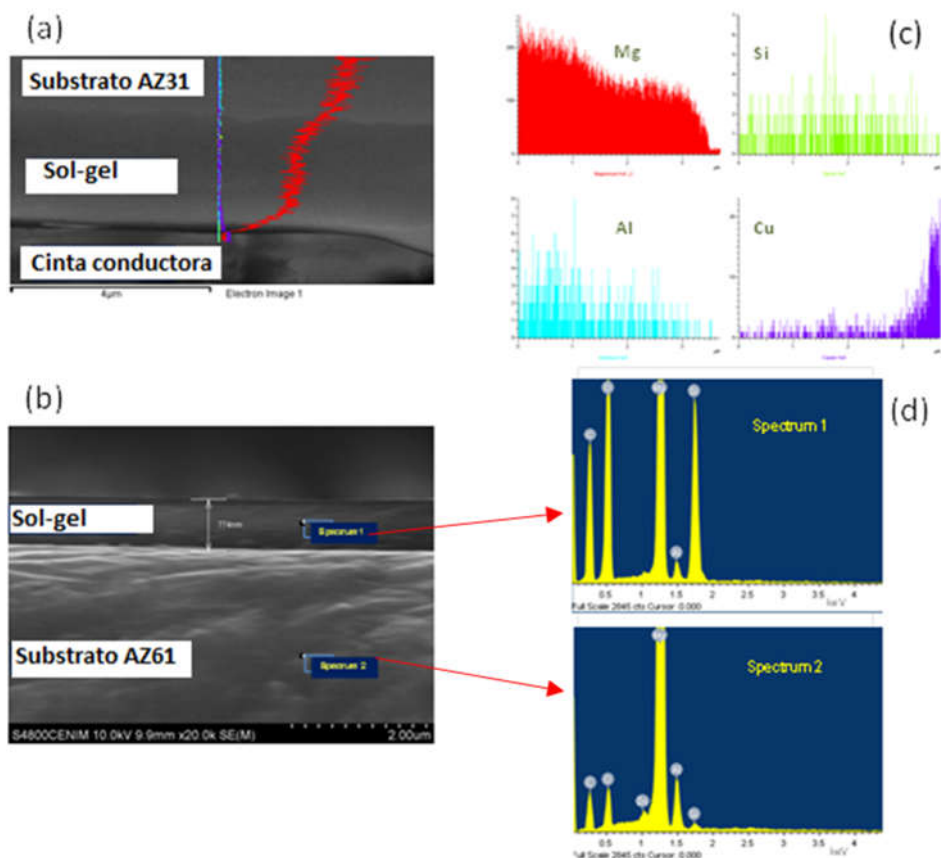


Figura 3. Análisis SEM/EDX de recubrimientos sol-gel depositados sobre sustratos de las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61. (a) y (b) Imágenes de la sección transversal, (c) perfil de la concentración atómica de los elementos Mg, Si, Al y Cu y (d) espectros EDX obtenidos sobre el recubrimiento sol-gel (Spectrum 1) y sobre el sustrato de aleación AZ61 (Spectrum 2)

d) Ensayos de adherencia

La adhesión de los recubrimientos sol-gel al sustrato metálico se ha evaluado cualitativamente, mediante el ensayo de corte enrejado descrito en la norma ASTM D 3359-02 (*Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, Test Method B, Cross-cut Tape Test*). La Figura 4 muestra las imágenes ópticas y de microscopía electrónica de barrido de la superficie de las aleaciones AZ31 y AZ61 recubiertas con sol-gel tras someterlas a dicho ensayo. Estas imágenes muestran que los films ensayados presentan una excelente adhesión en ambos sustratos metálicos (clasificación 5B de acuerdo con la norma ASTM D 3359-02), no pudiéndose apreciar ningún desprendimiento de recubrimiento en las superficies. Estos

resultados corroboran que la fuerte unión observada entre el film sol-gel y el sustrato metálico es de naturaleza química (Figura 3a y b).

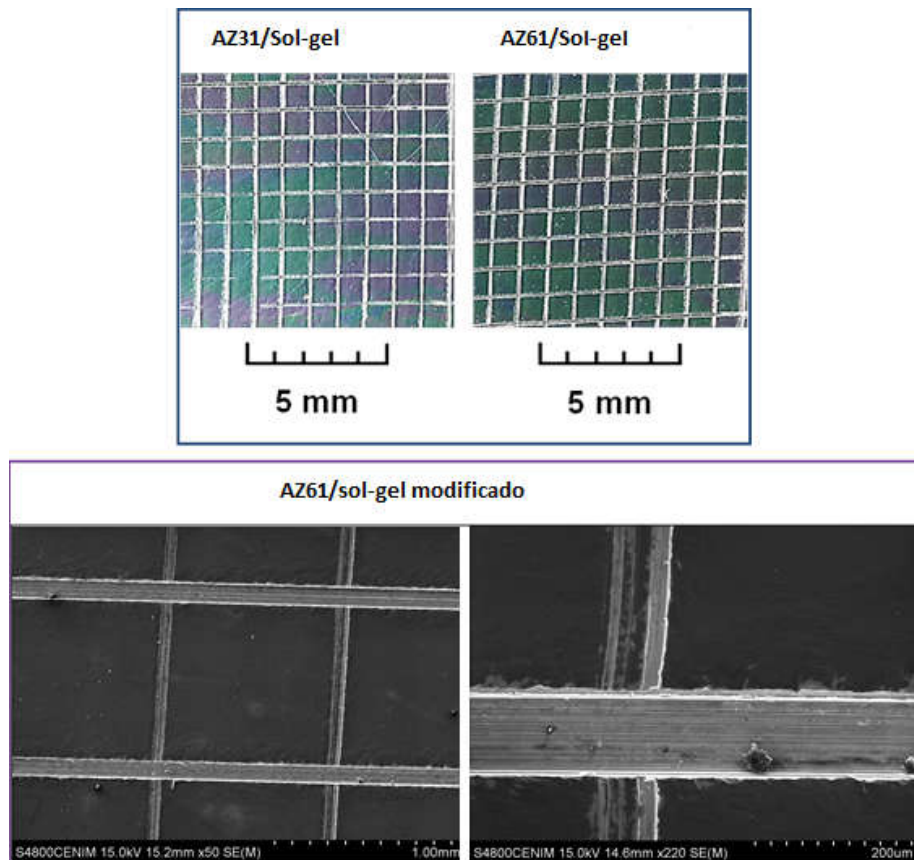


Figura 4. Apariencia del sol-gel depositado sobre superficies de aleaciones de Magnesio AZ31 y AZ61, tras aplicar el ensayo de corte enrejado, siguiendo el método descrito en la norma ASTM D 3359. Las imágenes de SEM fueron tomadas a $\times 50$ y $\times 220$ aumentos

7.3.2 Comportamiento anticorrosivo en soluciones diluidas de NaCl

a) Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

En la Figura 5 se compara la evolución de los diagramas de impedancia de Nyquist, obtenidos para las aleaciones AZ31 y AZ61 desnudas con los correspondientes diagramas de las mismas aleaciones recubiertas con películas sol-gel, a diferentes tiempos de inmersión en soluciones acuosas de

NaCl 0,6 M. Durante las etapas iniciales de los ensayos de inmersión, las aleaciones recubiertas muestran aparentemente un solo arco capacitivo a altas frecuencias (Figura 5a y e-g). A medida que aumenta el tiempo de inmersión, a las frecuencias más bajas el diagrama de impedancia tiende a describir un bucle inductivo (Figura 5b-d y h).

La Figura 6 muestra espectros de impedancia representativos de las aleaciones analizadas en forma de diagramas de Bode. Estos espectros parecen insinuar la presencia de dos constantes de tiempo, las cuales, en los diagramas de Nyquist se resuelven con la presencia de un arco capacitivo a altas frecuencias y un bucle inductivo a bajas frecuencias.

Asociada al arco de altas frecuencias (HF) del diagrama de Nyquist, se sitúa la resistencia de transferencia de carga, R_{HF} de la reacción de corrosión. El valor de este parámetro es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. Dicho valor coincide con la distancia a la que están separados los puntos de corte del arco capacitivo con el eje real [23].

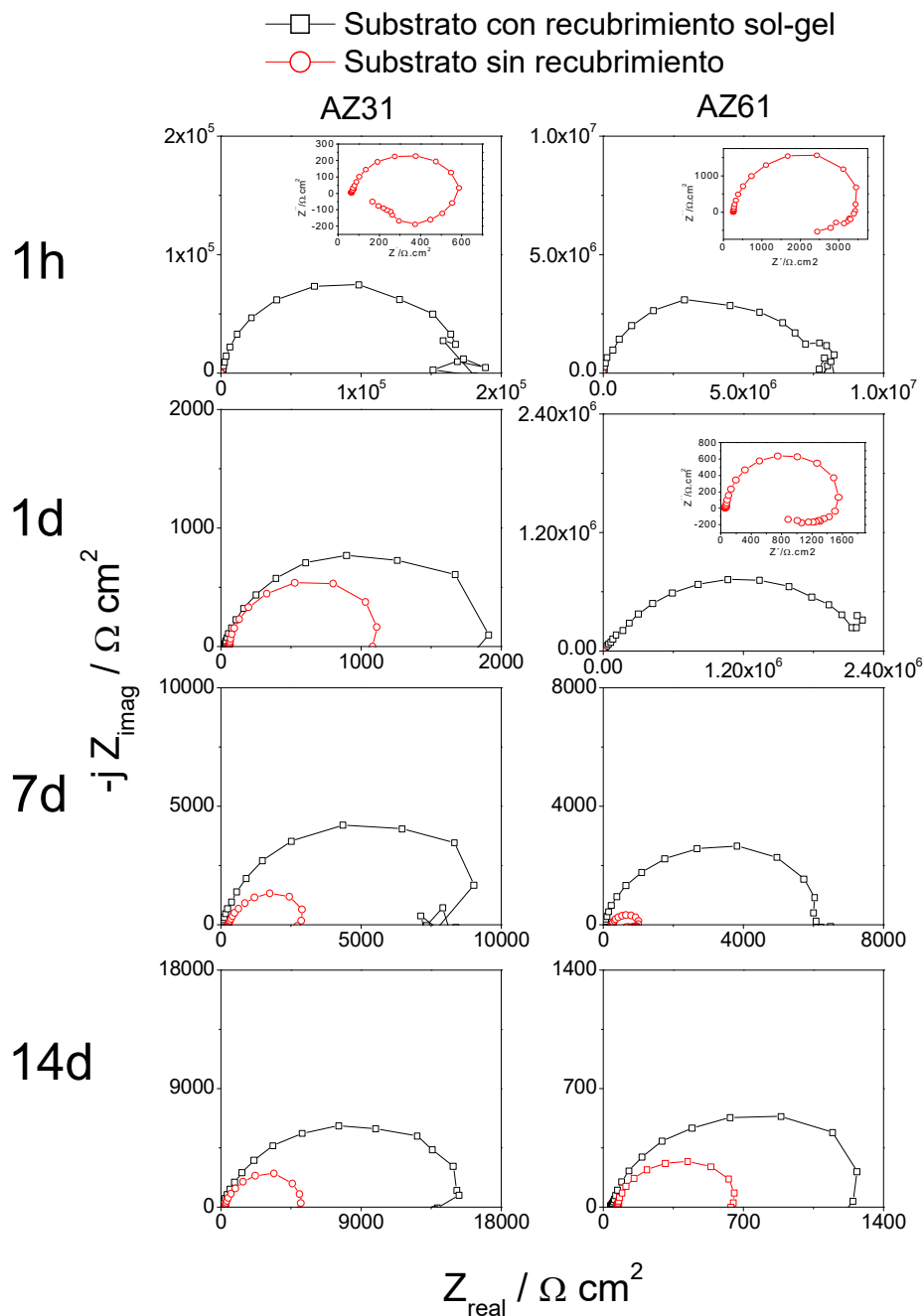


Figura 5. Variación de los diagramas de Nyquist, en función del tipo de sustrato de la aleación recubierta y del tiempo de inmersión en una solución acuosa de NaCl 0,6 M

La Figura 7 muestra las variaciones de los valores R_{HF} , en función del tipo de aleación recubierta, durante 14 días de inmersión en solución de NaCl 0,6 M. A partir de dicha Figura 7 se puede evaluar el comportamiento protector de los recubrimientos sol-gel, aplicados sobre las aleaciones AZ31 y AZ61, durante los ensayos de inmersión en la solución acuosa de NaCl 0,6 M. En la etapa inicial del ensayo y hasta los tres días de inmersión, se observa una marcada disminución de los valores de R_{HF} . Esta tendencia puede estar relacionada con un aumento de la velocidad de corrosión, provocada probablemente no sólo por la porosidad intrínseca del recubrimiento sol-gel, sino también por su progresiva degradación, como consecuencia del contacto con el medio corrosivo, la solución acuosa de NaCl 0,6 M. A tiempos de inmersión más largos (aproximadamente 8 días), la resistencia R_{HF} tiende a estabilizarse en el caso de las superficies tratadas con recubrimientos sol-gel a valores dos o tres veces más altos que los obtenidos con sustratos desnudos. Este resultado pone de manifiesto que, en estos casos, el recubrimiento sol-gel está protegiendo eficazmente el sustrato metálico.

Resumiendo, la comparación entre los espectros de impedancia, obtenidos para los sustratos desnudos y con películas sol-gel, proporciona una valiosa información que puede utilizarse para cuantificar el aumento de la resistencia a la corrosión del sustrato metálico conferida por el recubrimiento. En general, los resultados obtenidos muestran que el recubrimiento sol-gel crea una capa protectora, que provoca un aumento de varios órdenes de magnitud de los valores de la impedancia. Para una interpretación adecuada de los resultados, se debe tener en cuenta que en los valores de la resistencia R_{HF} , intervienen tanto la resistencia a la transferencia de carga de la reacción de corrosión del sustrato metálico como la resistencia del recubrimiento sol-gel [24]. La resistencia del recubrimiento está asociada a la resistencia al paso del electrolito a través de los poros de la película de sol-gel. La corrosión tiene lugar solamente en las zonas del sustrato metálico que entran en contacto con la solución acuosa de NaCl, situadas en la base de los poros del recubrimiento.

Volviendo a las Figuras 5-7, se observa que los valores de la resistencia R_{HF} son del orden de $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ para los sustratos recubiertos con las películas sol-gel, después de 1 hora de inmersión en la solución salina. Estos valores de resistencia son aproximadamente tres órdenes de magnitud mayores que los obtenidos para los sustratos desnudos, lo que sugiere que el

recubrimiento sol-gel es el que virtualmente controla la cinética de corrosión de las muestras metálicas de las aleaciones AZ31 y AZ61 ensayadas.

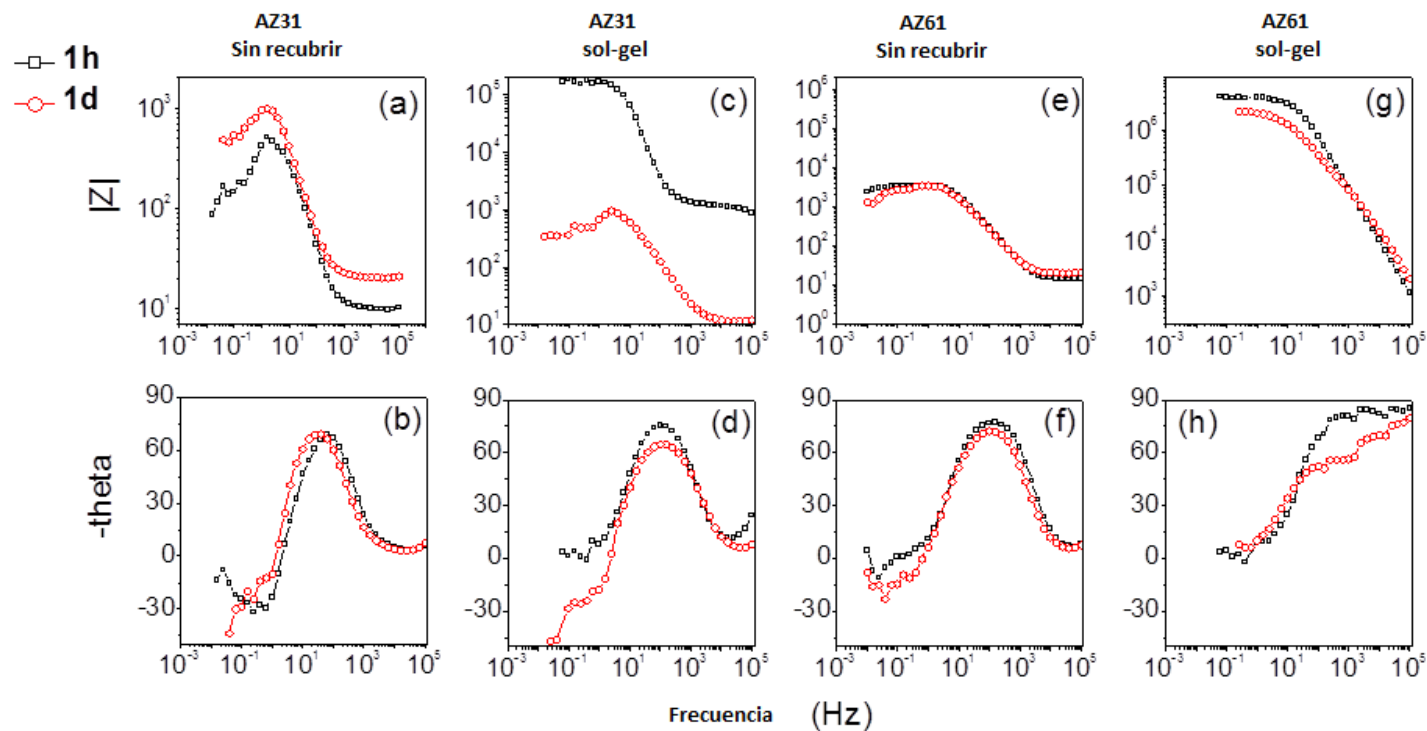


Figura 6. Variación de los espectros de impedancia de Bode en función del tipo de aleación sobre la que se aplica el recubrimiento sol-gel, para 1 hora y 1 día inmersión en solución acuosa de NaCl 0,6 M

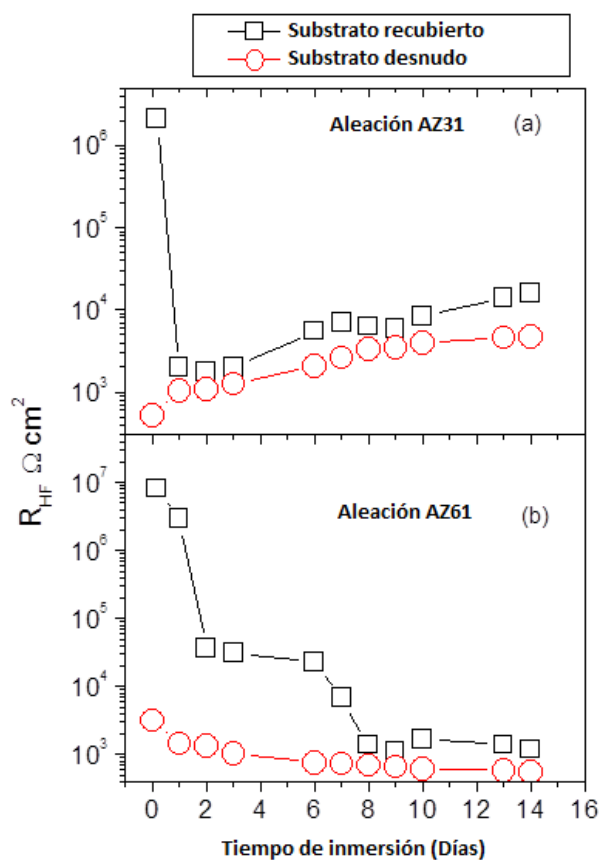


Figura 7. Variación en los valores R_{HF} en función del tipo de aleación recubierta, durante 14 días de inmersión en solución acuosa de NaCl 0,6 M

b) Evolución del volumen de hidrógeno formado durante el proceso de corrosión

En la Figura 8 se comparan los datos de evolución del hidrógeno desprendido, como consecuencia de la reacción catódica asociada a la corrosión de los sistemas AZ31 y AZ61 recubiertos con sol-gel. Las muestras se sometieron a ensayos de inmersión durante 11 días en una solución de NaCl 0,6 M. Se puede deducir, a partir de la Figura 8, que la evolución de hidrógeno para la aleación AZ31 recubierta con la película sol-gel sigue una tendencia parabólica. Este comportamiento es típico en procesos que están bajo control por difusión y, probablemente, puede estar asociado al efecto de precipitación de productos de corrosión insolubles, que sellan los poros del recubrimiento sol-gel y crean una barrera más protectora.

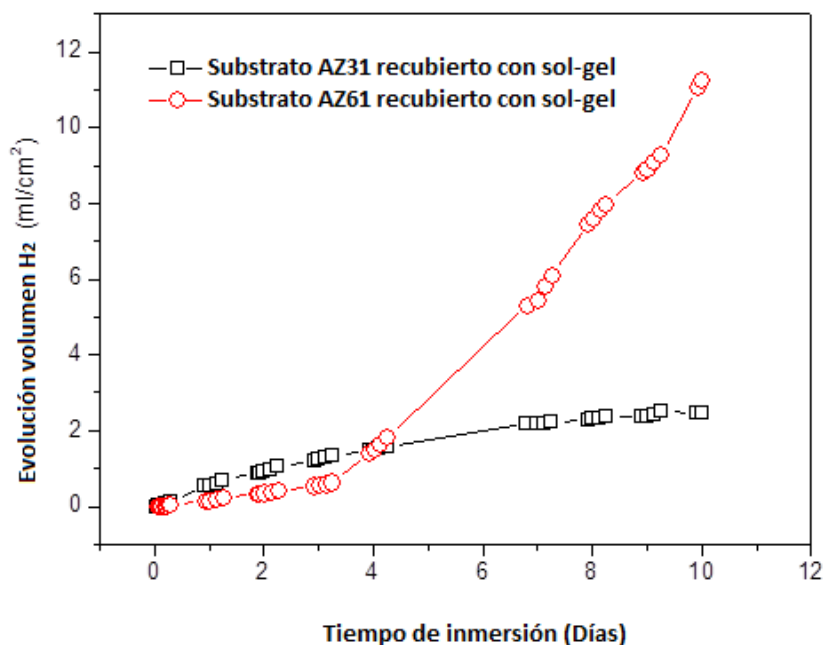


Figura 8. Curvas de evolución de hidrógeno en función del tipo sustrato metálico recubierto con las películas sol-gel. Electrolito: solución acuosa de NaCl 0,6 M. Duración del ensayo de inmersión: 11 días

En el caso de la aleación AZ61 recubierta con la película sol-gel, se observan dos regímenes diferentes en la curva de velocidad de corrosión: un periodo inicial de baja velocidad de corrosión, hasta aproximadamente 3 días de inmersión, y una segunda etapa, controlada por una cinética lineal moderadamente acelerada (efecto mucho menos protector), atribuida a la ruptura de la película de sol-gel y a la activación de un proceso de corrosión microgalvánica, favorecido por la fracción significativa de fase β que presenta la aleación AZ61.

Los resultados sobre la evolución de hidrógeno mostrados en la Figura 8 son aparentemente inconsistentes si se comparan con los valores alcanzados para el parámetro R_{HF} derivado de las medidas de impedancia obtenidas a los mismos tiempos de inmersión (Figura 7). En relación a esta posible inconsistencia, conviene remarcar que los valores de R_{HF} se refieren a valores de velocidad de corrosión instantánea, mientras que los puntos experimentales en las curvas de evolución de H_2 son valores acumulativos, que aumentan en magnitud con las medidas sucesivas. Es decir, cada valor incorpora todos los cambios ocurridos en el periodo de inmersión anterior.

Por lo tanto, es conveniente decir que los resultados obtenidos con estas dos técnicas de medida no son directamente comparables.

c) Evaluación del comportamiento de los sistemas aleación/recubrimiento sol-gel mediante XPS

La Tabla 2 muestra la composición elemental, obtenida mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), de las superficies de las aleaciones AZ31 y AZ61 recubiertas con películas sol-gel, después de someterlas durante 15 días a ensayos de inmersión en soluciones acuosas de NaCl 0,6 M. En el sistema AZ31/sol-gel, llama la atención el contenido significativo de Si así como el aumento importante en el contenido de Cl y Na observado, con respecto a los contenidos de estos dos elementos en el caso del sistema AZ31/sol-gel. En contraste con el sistema AZ61/sol-gel, la superficie de la aleación AZ31 recubierta con película sol-gel muestra un exceso de sodio, en relación a su contra-anión (el cloruro). Este efecto, probablemente, es debido a la mayor intensidad del pico Cl2p observado por XPS en la superficie de la aleación AZ31 recubierta, después del ensayo de inmersión. El efecto de su respectivo pico Auger inducido del cloro (Cl KL₁L₂₃), que se presenta a una energía de enlace de 1072,0 eV, produce un aumento significativo en el área del espectro Na1s. Además, en las aleaciones AZ61 recubiertas se observa un aumento importante en el contenido de magnesio y oxígeno, en comparación con el contenido de estos elementos en la superficie exterior de las aleaciones AZ31 recubiertas.

Tabla 2. Porcentaje atómico observado por XPS de la superficie externa de AZ31 y AZ61 recubierta con sol-gel después de la inmersión durante 15 días en una solución de NaCl 0,6 M

Aleación	% C	%O	%Mg	%Al	%Si	%Cl	%Na ^(a)	CO ₃ ²⁻ ^(b)
AZ31	38	11	3	0	1	17	29	13,85
AZ61	39	31	11	0	0	10	11	6,48

(a) Valores aproximados, incluyendo la contribución del pico Na1s (1071,6) y del pico Auger Cl *kl* después de sumar señales de pico Auger Na1s y Cl Kll de carbono, oxígeno y zinc.

(b) Valor obtenido a partir del ajuste del pico C1s y el porcentaje atómico de C

Es interesante observar que los picos XPS de alta resolución C1s, O1s, Mg2p y Si2p no parecen verse significativamente afectados por los efectos de carga

y que sus posiciones no corregidas concuerdan bien con la mayoría de los datos de la literatura (Figura 9 y Figura 10) [25]. Por otro lado, los efectos de carga debidos a las altas cantidades de los elementos Cl y Na depositados sobre la superficie externa de las aleaciones de magnesio, después de la inmersión en la solución salina, producen un desplazamiento de los picos Cl2p y Na1s de hasta 2,0 eV, hacia una mayor energía de enlace. Por lo tanto, hemos asociado la energía de enlace del Cl2p (Figura 10b) y del pico Na1s (Figura 10c) a la posición del pico Na1s en cloruro de sodio a 1072,4 eV [26]. La Figura 9 compara los espectros XPS C1s, O1s y Mg2p de alta resolución obtenidos en las superficies recubiertas aleaciones AZ61 y AZ31 después de 15 días de inmersión en una solución de NaCl 0,6 M.

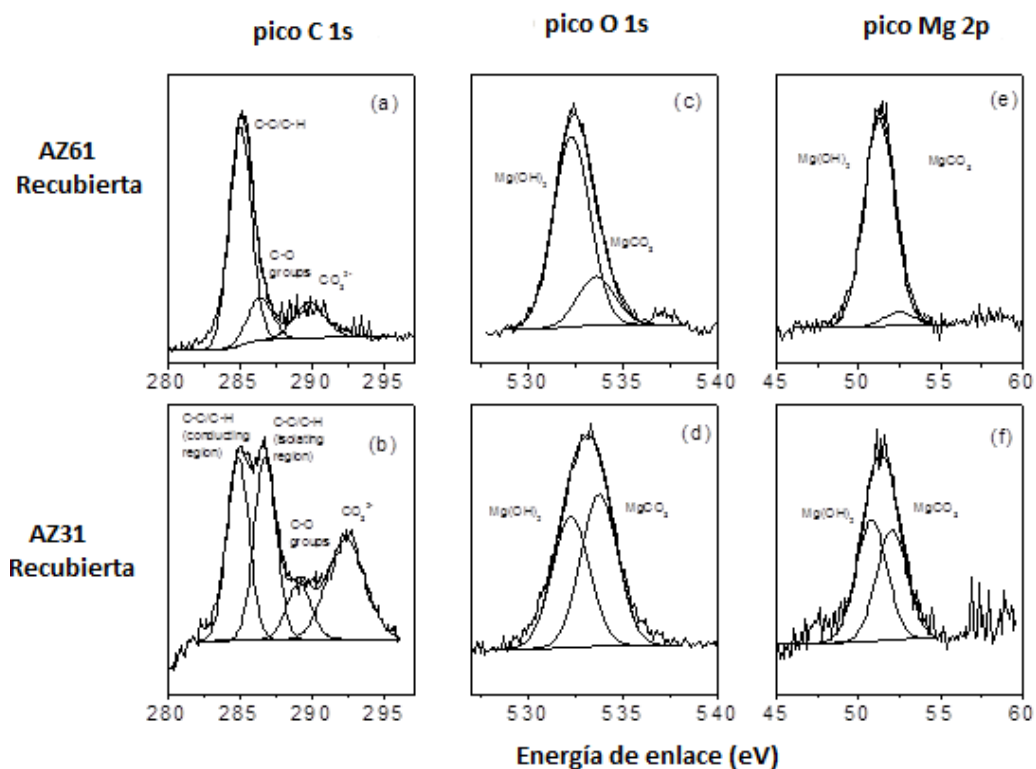


Figura 9. Picos XPS de alta resolución de C1s, O1s y Mg2p, obtenidos en los análisis de la superficie externa de las aleaciones de magnesio recubiertas con películas sol-gel, después de 14 días de inmersión en solución de NaCl 0,6M

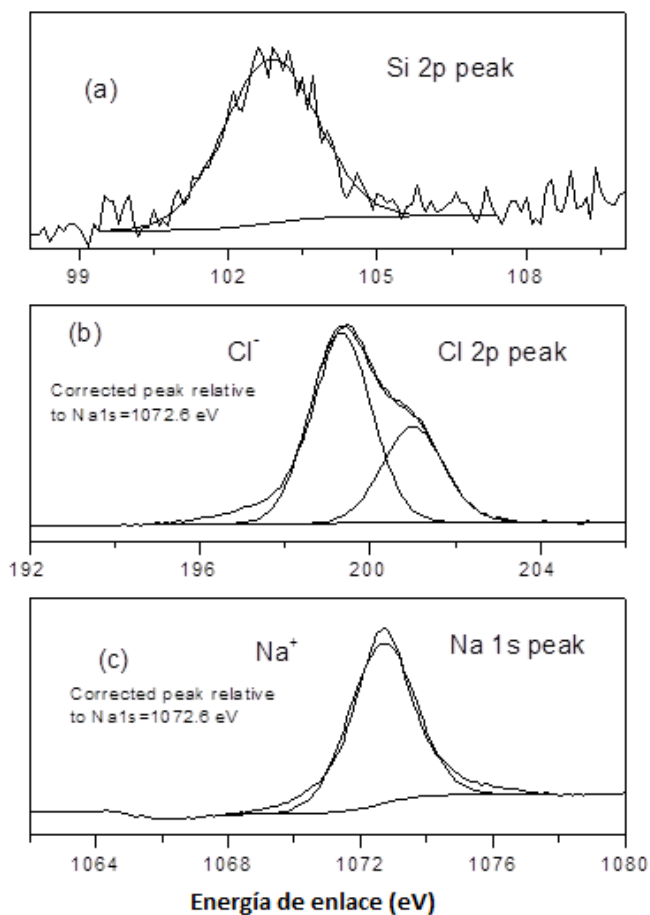


Figura 10. Espectros XPS de alta resolución de (a) Si 2p, (b) Cl 2p y (c) Na 1s, obtenidos en los análisis de la superficie de la aleación AZ31 recubierta con la película sol-gel, después de 14 días de inmersión en solución de NaCl 0,6 M

Los espectros C1s obtenidos sobre la superficie de la aleación AZ61 recubierta (Figura 9a) pueden ajustarse utilizando tres componentes a diferentes energías de enlace: a 285,0 eV, 286,5 eV y 290 eV, respectivamente. La energía de enlace de 285,0 eV puede estar relacionada con la presencia de grupos C-C/C-H. Esta componente aparece habitualmente sobre la superficie de cualquier metal en contacto con la atmósfera a temperatura ambiente (penetrando a profundidades de espesores menores de 3 nm), independientemente de su composición. A 286,5 eV aparece una componente menos intensa asociada a la presencia de grupos de C-O y una intensidad muy baja. Por último, la componente de 290

eV se asocia a la presencia de carbonato de magnesio [27]. En los espectros obtenidos en la superficie de la aleación AZ31 recubierta, el pico C1, que aparece a baja energía de enlace, puede estar asociado a efectos de carga diferencial (Figura 9b). La componente a 285,0 eV puede estar asociada a grupos C-C/C-H en una capa de corrosión interna relativamente conductora, próxima al sustrato metálico. La componente que aparece aproximadamente a 287 eV puede estar asociada a la presencia de grupos similares, sobre partículas aislantes de NaCl situadas sobre la superficie externa. De la misma forma, se observa un cambio de aproximadamente 2 eV, en la energía de enlace, acompañada por un aumento en la intensidad de la componente que aparece a las energías de enlace más altas, situadas en torno a 292,0 eV, lo que puede atribuirse a la presencia de cantidades significativas de carbonato de magnesio que se carga sensiblemente cuando entra en contacto con los cristales no-conductores de NaCl.

Los espectros XPS de alta resolución O1s obtenidos en la superficie de la aleación AZ61 recubierta con películas sol-gel, después de estar sometida al ensayo de inmersión en solución NaCl 0,6M durante 15 días, muestran la componente más intensa a una energía de enlace de 532,2 eV, asociada a la presencia de oxígeno en forma de $Mg(OH)_2$ y otra menos intensa a 533,6 eV, que se puede atribuir a la presencia de carbonato de magnesio (Figura 9c) [28]. El espectro de alta resolución Mg 2p detectado sobre la aleación AZ61 recubierta puede ajustarse a dos componentes (Figura 9e). La componente más intensa aparece a una energía de enlace de 50,8 eV, se asocia a la presencia de magnesio en forma de $Mg(OH)_2$. A 52,6 eV se encuentra también un componente de menor intensidad, relacionada con magnesio en forma de carbonato de magnesio. Como se ha observado previamente en el pico C 1s en la Figura 9a y b, es importante tener en cuenta el aumento significativo en intensidad de la componente que aparece a las energías de enlace más altas (carbonato de magnesio) en los espectros O 1s y Mg 2p observados en la aleación AZ31 recubierta (Figura 9a y b), en comparación con los obtenidos para la aleación AZ61 recubierta con la película sol-gel (Figura 9d y f).

La Figura 10 muestra espectros XPS de alta de resolución de Si 2p (a), Cl 2p (b) y Na 1s (c) sobre la superficie de la aleación AZ31 recubierta, después de estar sometida a inmersión durante 15 días. En el espectro de Si2p (Figura 10a) parece que sólo una componente está asociada con la presencia de silicio en forma de enlaces Si-O. El espectro de alta resolución (Figura 10b)

puede ajustarse a un doblete con una energía de enlace de 199,3 eV, asociado con la presencia de iones Cl^- . Por último, los espectros Na1s (Figura 10c) pueden ajustarse a un componente a 1072,6 eV, asociado a la presencia de iones sodio (Na^+) [29].

En la Tabla 2 se comparaban los porcentajes atómicos de carbonato sobre la superficie de las capas de corrosión formados sobre las aleaciones AZ31 y AZ61 recubiertas con películas sol-gel, tras su exposición durante 15 días a la solución acuosa de NaCl 0,6 M. Los porcentajes atómicos de carbonato se obtuvieron en la zona de las componentes CO_3^{2-} utilizadas en el ajuste de los espectros C1s (Figura 9a y b). Los porcentajes atómicos de C adquiridos por XPS se obtuvieron en la superficie de la capa de corrosión formada sobre las aleaciones AZ31 y AZ61 recubiertas (Tabla 2). Es importante tener en cuenta el aumento significativo en la cantidad de carbonatos observado mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) sobre la superficie de la aleación AZ31 recubierta, que es superior en un factor aproximado de 2, en comparación con la cantidad de carbonatos detectada sobre la aleación AZ61 recubierta.

d) Influencia de la composición de las aleaciones Mg-Al sobre la morfología de la superficie de los recubrimientos de sol-gel

En los análisis de XPS de la superficie externa de los recubrimientos sol-gel formados sobre el sustrato AZ31 después del proceso de curado, llama la atención la detección de cantidades significativas de magnesio. Estos resultados pueden ser un indicio significativo de la presencia de discontinuidades o poros en los recubrimientos, los cuales provocan la exposición del sustrato metálico al medio corrosivo. En contraste, la ausencia de magnesio sobre la superficie de la aleación AZ61, indica que esta aleación está completamente cubierta por el recubrimiento sol-gel. En la Figura 1 y en la Figura 2 se mostraba el aspecto visual de los recubrimientos sol-gel formados sobre el sustrato de la aleación AZ31, y se observaba que la superficie de esta aleación no era uniforme. Áreas sin defectos aparentes coexistían junto a otras áreas con poros o defectos visibles. En contraste, el revestimiento de sol-gel formado sobre el sustrato de aleación AZ61 presenta un aspecto mucho más perfecta y uniforme. En estudios similares, Song y Liu han observado la formación de revestimientos porosos, no uniformes durante la deposición, los cuales parecen ser el resultado de la

evolución de hidrógeno estrechamente asociada con la disolución del magnesio del sustrato metálico [30].

En estudios previos con las mismas aleaciones desnudas sumergidas en una solución salina de NaCl 0,6 M, se ha observado que en las primeras etapas del ensayo, la capa de óxido nativo formada sobre la superficie pulida de la aleación AZ61 era más protectora que la que se desarrolla sobre la superficie de la aleación AZ31 [31]–[33]. Esta diferencia parece estar motivada por el fuerte efecto protector de la película de pasivación uniforme de óxido de magnesio que se forma espontáneamente sobre las superficies pulidas en la aleación de magnesio AZ61. Al inicio de la formación del recubrimiento sol-gel, es probable que esta capa superficial protectora y homogénea, inicialmente presente en el sustrato de dicha aleación AZ61, tenga una mayor capacidad para aislar el sustrato metálico del medio acuoso constituido por el sol y lo aisle al mismo tiempo de los efectos nocivos que pudiera provocar la producción de hidrógeno en la formación del recubrimiento sol-gel. Esta capacidad de aislamiento no es suficiente en el caso de la capa inhomogénea de óxidos nativos generados espontáneamente sobre superficie pulida de la aleación AZ31. Como resultado de estos efectos, el crecimiento de un recubrimiento de sol-gel sobre la aleación de AZ61 es más perfecto que el que se desarrolla sobre la aleación AZ31.

- e) Relación entre la morfología de la superficie del revestimiento sol-gel y su resistencia a la corrosión en soluciones salinas

Es previsible que algunas de las diferencias que se han revelado sobre la morfología de la superficie de los recubrimientos sol-gel, formados sobre las aleaciones AZ31 y AZ61, tengan finalmente un impacto importante sobre el comportamiento frente a la corrosión de estas aleaciones. Como se ha comentado anteriormente, los cambios más significativos, observados en la superficie del revestimiento sol-gel, tienen relación con la presencia de defectos o poros, como resultado de las interacciones entre el recubrimiento sol-gel y el sustrato durante el proceso de curado de los geles.

Después de menos de un día de exposición, las medidas de impedancia han revelado que los valores R_{HF} del sustrato de la aleación AZ31 recubierta con películas sol-gel disminuyen significativamente, en comparación con los valores observados al inicio de la exposición, alcanzando valores similares a

los que se obtienen con la misma aleación en estado desnudo (Figura 7a). La presencia de defectos o poros microscópicos, observados mediante AFM en el revestimiento sobre la aleación AZ31 (Figura 2a y c), provocan una disminución significativa de las propiedades barrera de estos recubrimientos, lo que explica que en este caso las películas sol-gel no tengan ninguna influencia relevante en la protección frente a la corrosión.

En contraste con los resultados obtenidos con la aleación AZ31, el recubrimiento sol-gel mejora significativamente la resistencia a la corrosión de la aleación AZ61, como se observa en los valores de R_{HF} obtenidos con las muestras recubiertas de AZ61 (Figura 7b). Durante los primeros siete días del ensayo de corrosión, en presencia de una solución acuosa de NaCl 0,6 M altamente agresiva, los valores de R_{HF} medidos para la aleación AZ61 son claramente superiores a los valores de resistencia obtenidos para sustrato desnudo (Figura 7b). Es probable que la uniformidad y la ausencia de defectos visibles en los recubrimientos sol-gel formados sobre la superficie de la aleación AZ61 ralenticen el proceso de corrosión, mediante el bloqueo físico de los sitios activos, debidos a la presencia de la fase β sobre la superficie metálica, disminuyendo así la velocidad a la que los iones Cl^- son transportados a través del recubrimiento sol-gel.

- f) Influencia de la composición de productos de corrosión sobre la resistencia a la corrosión del recubrimiento sol-gel en soluciones salinas

Después de 7 días de inmersión, y hasta el final del ensayo, con la aleación AZ61 recubierta con sol-gel se obtuvieron valores bajos de R_{HF} (Figura 7b). Estos valores difieren relativamente poco de los obtenidos con la aleación desnuda, lo que indica que el revestimiento sol-gel en tales circunstancias no impide la corrosión de forma significativa. A diferencia de la aleación AZ61, con el tiempo de exposición al medio agresivo, en la aleación AZ31 recubierta con películas sol-gel, después de 7 días de inmersión se observa un aumento importante de los valores R_{HF} (Figura 7b).

Es probable que algunas de las diferencias observadas, en el comportamiento frente a la corrosión de las muestras ensayadas, obedezcan a las diferencias en la composición química de la superficie de las muestras durante su exposición a la solución salina. En la aleación AZ31 recubierta con sol-gel se observa una clara tendencia en la que R_{HF} aumente y, por lo tanto,

a que la velocidad de corrosión disminuya con el tiempo de inmersión (Figura 7a).

Este comportamiento puede estar relacionado con que en esta aleación se produzca un refuerzo de la acción protectora de la película sol-gel, asociado a la formación y acumulación de productos de corrosión insolubles en la base de los poros del recubrimiento. En esta aleación, el análisis XPS ha revelado un contenido apreciable de carbonato de magnesio, lo que sugiere que probablemente se ha producido un efecto positivo en la resistencia a la corrosión debido a la presencia de estas especies, lo que concuerda con el papel protector de los carbonatos descrito por Wang y col. tras someter aleaciones de magnesio AZ31 y AZ91 a ensayos de inmersión en soluciones salinas diluidas (NaCl 0,01 M) [34].

En el caso de la aleación AZ61, después de varios días de ensayo de corrosión y a partir de los valores obtenidos para R_{HF} (Figura 7b), se deduce que la velocidad de corrosión es mucho más alta. Los análisis XPS de estas muestras revelan, además, la presencia de $Mg(OH)_2$ como componente principal de la capa de los productos de corrosión. Estos productos de corrosión no parecen ofrecer una protección efectiva para la aleación AZ61 en soluciones salinas concentradas (NaCl 0,6 M) según los resultados obtenidos mediante medidas de impedancia.

Las diferencias observadas en los contenidos de hidróxidos de magnesio y carbonatos en los precipitados formados sobre la superficie de las dos aleaciones recubiertas sugieren que durante el ensayo de corrosión se producen diferencias importantes en el pH de la solución en las proximidades de la superficie del sustrato recubierto. En la aleación AZ61 recubierta con películas delegadas de tipo sol-gel, la presencia de fase β y pares micro-galvánicos a lo largo de los límites de grano de la matriz de magnesio (fase α), provoca un aumento de la disolución de magnesio (reacción anódica) y de iones OH^- (reacción catódica), favoreciendo la precipitación de hidróxidos. En el caso de la aleación AZ31 recubierta con las películas delgadas de sol-gel, la presencia prácticamente nula de fase β contribuye a una disminución significativa en la velocidad de disolución de magnesio y del pH. Wang y col. han descrito que la mayor estabilidad del $MgCO_3$, en comparación con el $Mg(OH)_2$, provoca una disminución del pH de la solución [35]. Como consecuencia, se plantea la hipótesis de que el pH más bajo en la superficie de la aleación AZ31 recubierta con películas sol-gel,

durante los ensayos de inmersión, contribuye a la formación de mayores cantidades de carbonato.

7.4 Conclusiones

Los análisis obtenidos mediante AFM, SEM y XPS han revelado que los recubrimientos sol-gel formados sobre la superficie de la aleación de magnesio AZ61 son mucho más perfectos, uniformes y libres de defectos microscópicos que los que se desarrollan sobre la aleación magnesio AZ31. Este comportamiento se atribuye al efecto de la película de óxido nativo inicialmente presente en la superficie de la aleación AZ61, que inhibe el ataque del magnesio. En contraposición, la película de óxido nativo que se forma espontáneamente sobre la aleación AZ31 no es lo suficientemente protectora como para evitar la disolución del sustrato de magnesio y el desprendimiento de hidrógeno asociado a esta reacción de disolución, el cual provoca la formación de poros microscópicos durante el proceso de gelificación, curado y formación de la película sol-gel.

Probablemente debido al efecto de los defectos del recubrimiento, durante las primeras 24 horas de inmersión en la solución acuosa de NaCl 0,6 M, la velocidad de corrosión de la aleación AZ31 protegida con el recubrimiento sol-gel es aproximadamente diez veces más alta que en el caso de la aleación AZ61, lo cual se atribuye a que el recubrimiento sol-gel formado sobre esta última aleación presenta un efecto barrera más protector.

En el caso de la aleación AZ31 protegida con el recubrimiento sol-gel, a partir de los seis días de inmersión en la solución acuosa de NaCl 0,6 M se produce una disminución gradual de la velocidad de corrosión con el tiempo, fenómeno atribuido a la acumulación de productos de corrosión insolubles sobre la superficie corroída, principalmente carbonatos. No se observa este efecto en la aleación AZ61, lo que sugiere que existe una fuerte correlación entre el enriquecimiento en carbonato observado por XPS en la aleación AZ31 y la resistencia a la corrosión de las superficies tratadas.

A tiempos de inmersión cortos (primera semana), los mejores resultados, en cuanto a resistencia frente a la corrosión en solución de NaCl 0,6 M se refiere, se han obtenido con la aleación de AZ61 revestida con sol-gel. Inicialmente, con la aleación AZ31 recubierta con películas delgadas de sol-gel, los resultados obtenidos han sido menos relevantes.

A tiempos de inmersión más largos, con la aleación AZ61 se produce un debilitamiento del efecto barrera, facilitando el inicio de un proceso acelerado de corrosión microgalvánica. Por el contrario, este fenómeno no se ha observado en el caso de la aleación AZ31, que es la que ha mostrado mejores resultados de resistencia frente a la corrosión a tiempos de exposición largos.

7.5 Bibliografía

- [1] K. U. Kainer, *Magnesium alloys and their applications*. Wiley, 2000.
- [2] T.-T. Hu, B. Xiang, S.-G. Liao, and W.-Z. Huang, "Corrosion of AM60B magnesium alloy in simulated acid rain," *Anti-Corros. Methods Mater.*, vol. 57, no. 5, pp. 244–248, 2010.
- [3] H. Altun and H. Sinici, "Corrosion behaviour of magnesium alloys coated with TiN by cathodic arc deposition in NaCl and Na₂SO₄ solutions," *Mater. Charact.*, vol. 59, no. 3, pp. 266–270, 2008.
- [4] H. Leidheiser Jr, "Corrosion of painted metals—a review," *Corrosion*, vol. 38, no. 7, pp. 374–383, 1982.
- [5] S. Feliu, J. C. Galván, and M. Morcillo, "The charge transfer reaction in Nyquist diagrams of painted steel," *Corros. Sci.*, vol. 30, no. 10, pp. 989–998, Jan. 1990.
- [6] G. Grundmeier, W. Schmidt, and M. Stratmann, "Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 15, pp. 2515–2533, May 2000.
- [7] J. E. Gray and B. Luan, "Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review," *J. Alloys Compd.*, vol. 336, no. 1, pp. 88–113, Apr. 2002.
- [8] V. Barranco, S. Feliu, and S. Feliu, "EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 2: coatings covered with an inhibitor-containing lacquer," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 9, pp. 2221–2240, Sep. 2004.
- [9] M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J. C. Galvan, S. Radzki, and M. A. Villegas, "Preparation and electrochemical study of cerium–silica sol–gel thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 380, no. 1, pp. 219–224, Oct. 2004.
- [10] D. Wang and G. P. Bierwagen, "Sol–gel coatings on metals for corrosion protection," *Prog. Org. Coat.*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, Mar. 2009.

- [11]C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, and C. S. Ashley, "Review of sol-gel thin film formation," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 147–148, pp. 424–436, Jan. 1992.
- [12]W. J.D. and S. N.A.J., *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*. CRC Press, 2000.
- [13]A. A. E. Hadad, D. Carbonell, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, B. Casal, and J. C. Galván, "Preparation of sol–gel hybrid materials from γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and tetramethyl orthosilicate: study of the hydrolysis and condensation reactions," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 289, no. 17–18, pp. 1875–1883, Nov. 2011.
- [14]A. L. K. Tan, A. M. Soutar, I. F. Annergren, and Y. N. Liu, "Multilayer sol–gel coatings for corrosion protection of magnesium," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 198, no. 1, pp. 478–482, Aug. 2005.
- [15]J. Hu, Q. Li, X. Zhong, and W. Kang, "Novel anti-corrosion silicon dioxide coating prepared by sol–gel method for AZ91D magnesium alloy," *Prog. Org. Coat.*, vol. 63, no. 1, pp. 13–17, Jul. 2008.
- [16]S. V. Lamaka, M. F. Montemor, A. F. Galio, M. L. Zheludkevich, C. Trindade, L. F. Dick and M. G. S. Ferreira, "Novel hybrid sol–gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 14, pp. 4773–4783, May 2008.
- [17]V. Barranco, N. Carmona, J. C. Galván, M. Grobelny, L. Kwiatkowski, and M. A. Villegas, "Electrochemical study of tailored sol–gel thin films as pre-treatment prior to organic coating for AZ91 magnesium alloy," *Prog. Org. Coat.*, vol. 68, no. 4, pp. 347–355, Aug. 2010.
- [18]R.-G. Hu, S. Zhang, J.-F. Bu, C.-J. Lin, and G.-L. Song, "Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings," *Prog. Org. Coat.*, vol. 73, no. 2, pp. 129–141, Feb. 2012.
- [19]F. Brusciotti, D. V. Snihirova, H. Xue, M. F. Montemor, S. V. Lamaka, and M. G. S. Ferreira, "Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy," *Corros. Sci.*, vol. 67, pp. 82–90, Feb. 2013.

[20]R. Viana and A. R. Machado, "Influence of adhesion between coating and substrate on the performance of coated HSS twist drills," *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. 31, no. 4, pp. 327–332, Dec. 2009.

[21]E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, 2nd ed. Springer US, 1991.

[22]I. De Graeve, J. Vereecken, A. Franquet, T. Van Schaftinghen, and H. Terryn, "Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties," *Prog. Org. Coat.*, vol. 59, no. 3, pp. 224–229, Jun. 2007.

[23]M. Stern and A. L. Geary, "Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104, no. 1, pp. 56–63, Jan. 1957.

[24]G. Baril and N. Pébère, "The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions," *Corros. Sci.*, vol. 43, no. 3, pp. 471–484, Mar. 2001.

[25]M. Liu, S. Zanna, H. Ardelean, I. Frateur, P. Schmutz, G. Song, A. Atrens and P. Marcus, "A first quantitative XPS study of the surface films formed, by exposure to water, on Mg and on the Mg–Al intermetallics: Al₃Mg₂ and Mg₁₇Al₁₂," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 5, pp. 1115–1127, May 2009.

[26]J. F. Watts and J. E. Castle, "The application of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of polymer-to-metal adhesion," *J. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 7, pp. 2259–2272, Jul. 1984.

[27]H. B. Yao, Y. Li, and A. T. S. Wee, "An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 158, no. 1, pp. 112–119, May 2000.

[28]N. C. Hosking, M. A. Ström, P. H. Shipway, and C. D. Rudd, "Corrosion resistance of zinc–magnesium coated steel," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 9, pp. 3669–3695, Sep. 2007.

[29]V. H. V. Sarmiento, M. G. Schiavetto, P. Hammer, A. V. Benedetti, C. S. Fugivara, P. H. Suegama, S. H. Pulcinelli and C. V. Santilli, "Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using

the sol-gel process,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 16, pp. 2689–2701, May 2010.

[30]G.-L. Song and M. Liu, “The effect of Mg alloy substrate on ‘electroless’ E-coating performance,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 11, pp. 3500–3508, Nov. 2011.

[31]S. Feliu, C. Maffiotte, A. Samaniego, J. C. Galván, and V. Barranco, “Effect of naturally formed oxide films and other variables in the early stages of Mg-alloy corrosion in NaCl solution,” *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 12, pp. 4554–4565, Apr. 2011.

[32]A. Samaniego, I. Llorente, and S. Feliu, “Combined effect of composition and surface condition on corrosion behaviour of magnesium alloys AZ31 and AZ61,” *Corros. Sci.*, vol. 68, pp. 66–71, Mar. 2013.

[33]S. Feliu, C. Maffiotte, A. Samaniego, J. C. Galván, and V. Barranco, “Effect of the chemistry and structure of the native oxide surface film on the corrosion properties of commercial AZ31 and AZ61 alloys,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 20, pp. 8558–8568, Aug. 2011.

[34]L. Wang, T. Shinohara, and B.-P. Zhang, “XPS study of the surface chemistry on AZ31 and AZ91 magnesium alloys in dilute NaCl solution,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 20, pp. 5807–5812, Aug. 2010.

[35]L. Wang, T. Shinohara, and B.-P. Zhang, “Influence of chloride, sulfate and bicarbonate anions on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 496, no. 1, pp. 500–507, Apr. 2010.

Capítulo 8

Recubrimientos sol-gel modificados con inhibidores de la corrosión

RESUMEN	259
8.1 INTRODUCCIÓN.....	260
8.2 OBJETIVOS	260
8.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	261
8.3.1 Aspecto visual de las probetas ensayadas e imágenes de microscopía electrónica de barrido	261
8.3.2 Medidas de impedancia (EIS): Estudio del comportamiento de los recubrimientos MAPTMS/TMOS modificados	263
8.3.3 Medidas de impedancia (EIS): Estudio del comportamiento de los recubrimientos GPTMS/TMOS modificados.....	275
8.3.3.1 Recubrimientos sol gel GPTMS/TMOS/BTA de base alcohólica ..	275
8.3.3.2 Recubrimientos sol gel GPTMS/TMOS/ZrO ₂ de base alcohólica.	280
8.3.3.3 Recubrimientos sol gel GPTMS/TMOS/ZrO ₂ /BTA de base alcohólica.....	283
8.3.3.4 Recubrimientos sol gel GPTMS/TMOS/ZrO ₂ /BTA de base agua .	284
8.3.4 Medidas de impedancia localizada (LEIS): Estudio del comportamiento de los recubrimientos sol-gel modificados.....	286
8.4 CONCLUSIONES	297
8.5 BIBLIOGRAFÍA	299

Resumen

En esta última parte del estudio, el esfuerzo se ha dirigido hacia la modificación de las formulaciones sol-gel descritas en capítulos anteriores, mediante la nanoencapsulación o el atrapamiento físico en la red órgano-silícica de inhibidores de la corrosión ecológicamente aceptables. Para compatibilizar la presencia de los inhibidores con la formación de la red, se ha ensayado también la posibilidad de utilizar de nanopartículas de zirconia (ZrO_2), impregnadas (o cargadas) previamente con el inhibidor de la corrosión seleccionado. Así mismo, se han utilizado agentes reticulantes de la red polimérica, para modular bien sus propiedades de protección activa frente a la corrosión, o bien sus propiedades barrera, para la consecución de nuevos recubrimientos con propiedades protectoras diseñadas a medida.

Las películas híbridas de sol-gel se sintetizaron mediante co-hidrólisis y policondensación, utilizando tetrametilortosilicato (TMOS) como precursor inorgánico y un precursor de la componente orgánica de la red órgano-silícica, γ -metacriloxypropiltrimetoxisilano (MAPTMS), en una serie de experimentos y γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) en estudios paralelos. En algunas muestras, se han añadido también 2,4,6-Tris[bis(metoximetil)amino]-1,3,5-triazina, de nombre comercial hexametoximetilmelamina (HMMM) y ácido p-toluensulfónico (p-TSA). La misión del HMMM es actuar como agente reticulante de la red órgano-silícica. La misión del p-TSA es intervenir como un catalizador ácido de la reacción de reticulación. El comportamiento frente a la corrosión de los sistemas resultantes se ha estudiado mediante ensayos de inmersión en soluciones acuosas de NaCl a tiempos de exposición variable. Las técnicas de medida utilizadas en este estudio han sido principalmente la espectroscopía de impedancia electroquímica global (EIS) y la espectroscopía de impedancia electroquímica localizada (LEIS). Los resultados obtenidos muestran que las películas sol-gel que contienen HMMM son especialmente interesantes para el desarrollo de recubrimientos barrera con propiedades de protección pasiva. Controlando adecuadamente la cantidad de L-Cys o BTA añadidas a las formulaciones sol-gel también se consiguen recubrimientos con propiedades auto-reparantes y de protección activa, útiles para el desarrollo de nuevos tratamientos de conversión química, respetables con el medio ambiente, como alternativa de reemplazo de los pretratamientos anticorrosivos convencionales, basados en derivados del Cr (VI).

8.1 Introducción

La bibliografía científica refleja el enorme esfuerzo que se dedica actualmente hacia la búsqueda de estrategias que conduzcan a mejorar la resistencia frente a la corrosión del magnesio y de sus aleaciones [1], [2]. Se ha comprobado que el comportamiento anticorrosivo del magnesio aumenta significativamente mediante la adición de elementos aleantes, como aluminio, manganeso y zinc. Sin embargo, resulta necesaria la aplicación de nuevas medidas preventivas, para mejorar el rendimiento frente a la corrosión de estas aleaciones. En el capítulo anterior se vio que una de las formas más efectivas de prevenir la corrosión de las aleaciones de magnesio es separar la superficie metálica del medio corrosivo, mediante la aplicación de películas protectoras. Se dispone hoy en día de una serie de tecnologías de recubrimiento aplicables al magnesio y sus aleaciones, como son por ejemplo la deposición electroquímica, la pulverización por plasma, técnicas de aplicación de pinturas poliméricas en agua o en polvo y la tecnología sol-gel, cada una de ellas con sus propias ventajas e inconvenientes [3]–[7]. En este contexto, un gran desafío para la investigación se refiere al desarrollo de nuevas rutas acuosas para la preparación de películas de sol-gel libres de componentes volátiles y revestimientos sol-gel de base de agua que confieran un alto valor añadido a las aleaciones ligeras en general y a las aleaciones de magnesio en particular [3]–[7].

En este capítulo se han utilizado las publicaciones 5 y 6, referenciadas en el apéndice 1, en las cuales se describe detalladamente los resultados.

8.2 Objetivos

En este contexto, el objetivo de esta parte del estudio ha sido desarrollar nuevas películas sol-gel de naturaleza híbrida orgánica-inorgánica, amigables con el medio ambiente, para la protección contra la corrosión de aleaciones de magnesio comerciales. Para tal fin, se han añadido inhibidores de la corrosión a las formulaciones de los soles para otorgar a los recubrimientos propiedades auto-reparantes y de protección activa contra la corrosión. Las formulaciones utilizadas para la preparación de las películas híbridas sol-gel se han basado en mezclas de precursores órgano-silícicos con relaciones molares variables. En una primera fase del estudio, los soles se han modificado añadiendo sobre ellos cantidades variables de benzotriazol (BTA). Este compuesto heterocíclico es un inhibidor de la corrosión de

referencia, ampliamente utilizado para la protección de superficies metálicas. Posteriormente, como alternativa más ecológica que el benzotriazol, se ha ensayado la posibilidad de utilizar la L-Cisteína (L-Cys) como inhibidor de la corrosión.

El objetivo de la segunda etapa de este estudio ha sido buscar métodos de preparación alternativos que permitan evitar, en la medida de lo posible, el empleo de disolventes orgánicos (etanol en nuestro caso). Por este motivo, se ha seguido una ruta acuosa en la preparación de los recubrimientos. Para tratar de mejorar las propiedades protectoras de los recubrimientos de base agua, un conjunto de formulaciones sol-gel se ha modificado mediante la adición de HMMM como agente reticulante y p-TSA como catalizador ácido [4]–[6]. Por último, en los recubrimientos se han incorporado nanopartículas de zirconia cargadas mediante impregnación con inhibidores de la corrosión (BTA).

En el capítulo 6 de la presente Tesis, se han descrito detalladamente aspectos relacionados con la preparación de estos recubrimientos sol-gel y los estudios de caracterización de los geles utilizados.

A continuación, se muestran algunos resultados representativos del estudio del comportamiento anticorrosivo de los sistemas metal/recubrimiento desarrollados. Para este fin se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas, en especial EIS y LEIS. Con fines comparativos, también se aplicaron AFM y SEM/EDX.

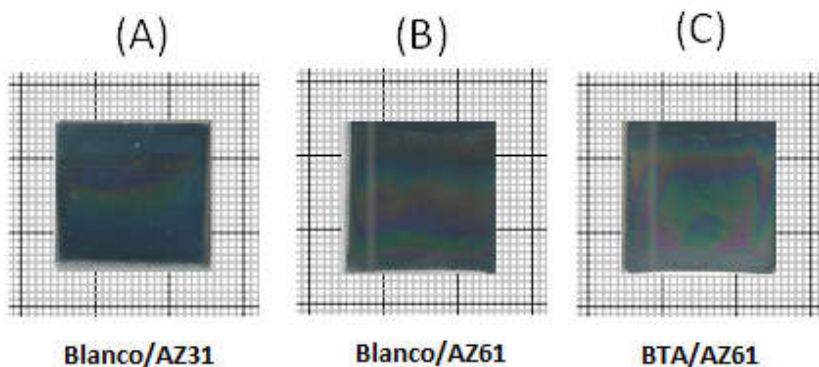
8.3 Resultados y discusión

8.3.1 Aspecto visual de las probetas ensayadas e imágenes de microscopía electrónica de barrido

La Figura 1 ofrece una visión general del aspecto visual de las muestras recubiertas con distintas formulaciones sol-gel basadas en mezclas de MAPTMS y TMOS sin modificar (ensayos en blanco) y el de las aleaciones recubiertas con películas sol-gel obtenidas mediante la ruta acuosa, modificadas con BTA y L-Cys y el agente reticulante HMMM. En estas imágenes fotográficas se puede observar el reflejo iridiscente provocado por la naturaleza transparente de los recubrimientos sol-gel. Esta iridiscencia no

aparece en los recubrimientos de base agua modificados con HMMM y p-TSA, en los que se aprecia una turbidez evidente.

Recubrimiento sol-gel MAPTMS-TMOS sobre aleaciones de Mg:



Recubrimientos sol-gel modificados con HMMM sobre aleación AZ61:

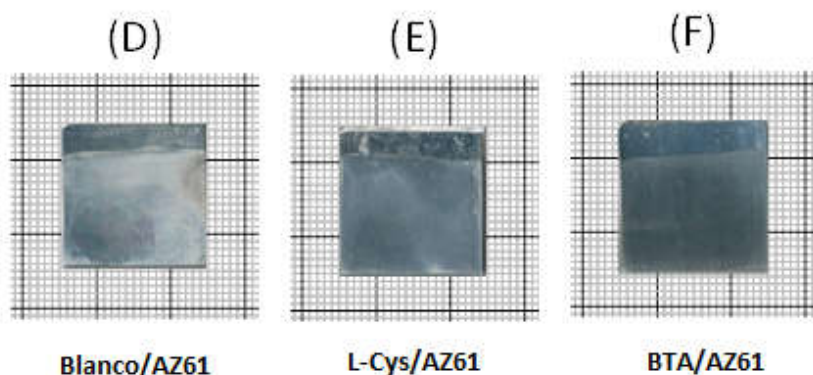


Figura 1. Imágenes fotográficas de los recubrimientos sol-gel aplicados sobre las aleaciones AZ31 y AZ61

Las muestras basadas en formulaciones sol-gel GPTMS-TMOS mostraron un aspecto visual muy similar. En la Figura 2 se exponen algunas imágenes representativas, obtenidas mediante SEM a distintos aumentos, de un recubrimiento sol-gel GPTMS-TMOS modificado con nanopartículas y microagregados cristalinos de ZrO_2 , depositado sobre la aleación AZ61. Se observa una distribución más o menos homogénea de estas partículas. En los siguientes apartados se mostrarán los resultados obtenidos en los estudios de corrosión de muestras similares. En el estudio se han utilizado varias

series de muestras modificadas con estas partículas de ZrO_2 , algunas de las cuales se han impregnado previamente con inhibidores de la corrosión.

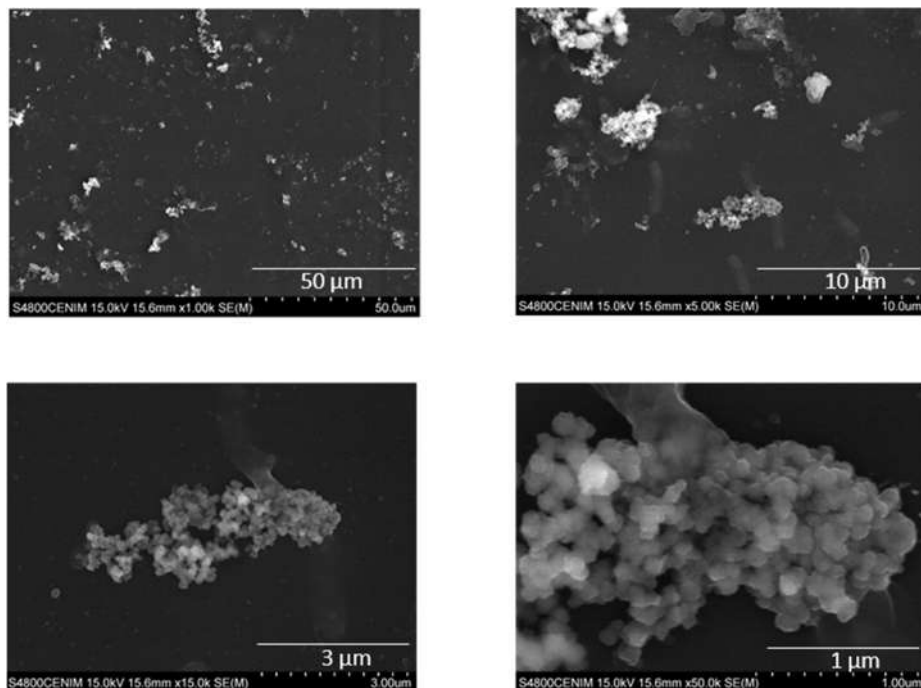


Figura 2. Imágenes obtenidas mediante SEM, a $\times 1k$, $\times 5k$, $15k$ y $50k$ aumentos, de un recubrimiento sol-gel GPTMS-TMOS modificado con nanopartículas y microagregados cristalinos de ZrO_2 , depositado sobre la aleación AZ61

8.3.2 Medidas de impedancia (EIS): Estudio del comportamiento de los recubrimientos MAPTMS/TMOS modificados

En el capítulo anterior se mostraron los resultados obtenidos en los estudios del comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones AZ31 y AZ61 recubiertas con películas sol-gel basadas en mezclas de MAPTMS y TMOS sin modificar. A continuación, se muestran los resultados obtenidos con recubrimientos sol-gel de la misma formulación MAPTMS/TMOS, pero esta vez modificados con inhibidores de la corrosión (BTA y L-Cys), HMMM como agente reticulante y p-TSA como catalizador ácido.

La Figura 3 y la Figura 4 recogen la evolución de los espectros de impedancia, en forma de diagramas de Bode, de las aleaciones AZ31 y AZ61 recubiertas con la formulación sol-gel MAPTMS/TMOS dopada con un 0,3% de BTA, a tiempos de inmersión variable en soluciones 0,006 M NaCl. Al inicio de los ensayos de inmersión los valores del módulo de impedancia correspondiente a la región de frecuencias bajas e intermedias (10^{-2} - 10^3 Hz) son elevados en ambos casos (Figura 3a y Figura 4a). La respuesta en impedancia de la región de frecuencias intermedias se asocia a los procesos de corrosión que tienen lugar sobre el sustrato metálico en la base de los poros del recubrimiento sol-gel [1], [8]–[13] y la respuesta registrada a las más bajas frecuencias se asocia a la difusión a través de los poros del recubrimiento de especies electroactivas producidas durante el proceso corrosivo. Los altos valores del módulo de impedancia, obtenidos en estas regiones de frecuencia, indican que, en las primeras etapas de los ensayos de inmersión, el recubrimiento sol-gel funciona como una barrera frente a los procesos corrosivos del sustrato metálico. Los altos valores del ángulo de fase a las altas frecuencias, observados en estos sistemas metal/recubrimiento, en la representación del ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia (Figura 3b y Figura 4b), así lo confirman. Efectivamente, esta región de frecuencias se asocia a las propiedades dieléctricas del recubrimiento y, los valores altos del ángulo de fase de esta región están relacionados con las propiedades barrera de los recubrimientos [1], [8]–[13].

AZ31 / MAPTMS-TMOS-BTA

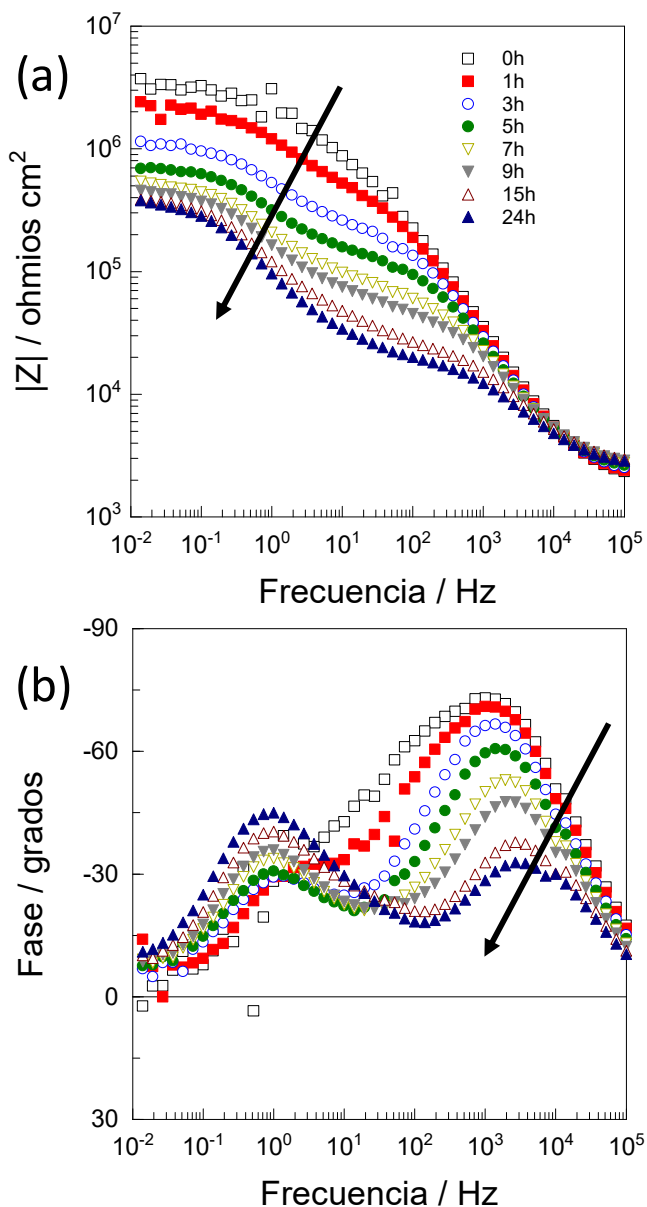


Figura 3. Evolución de los espectros de impedancia (representación de Bode) de una muestra de AZ31 recubierta con una película sol-gel MAPTMS/TMOS modificada con BTA. Electrolito: solución acuosa de NaCl 0,006 M

AZ61 / MAPTMS-TMOS-BTA

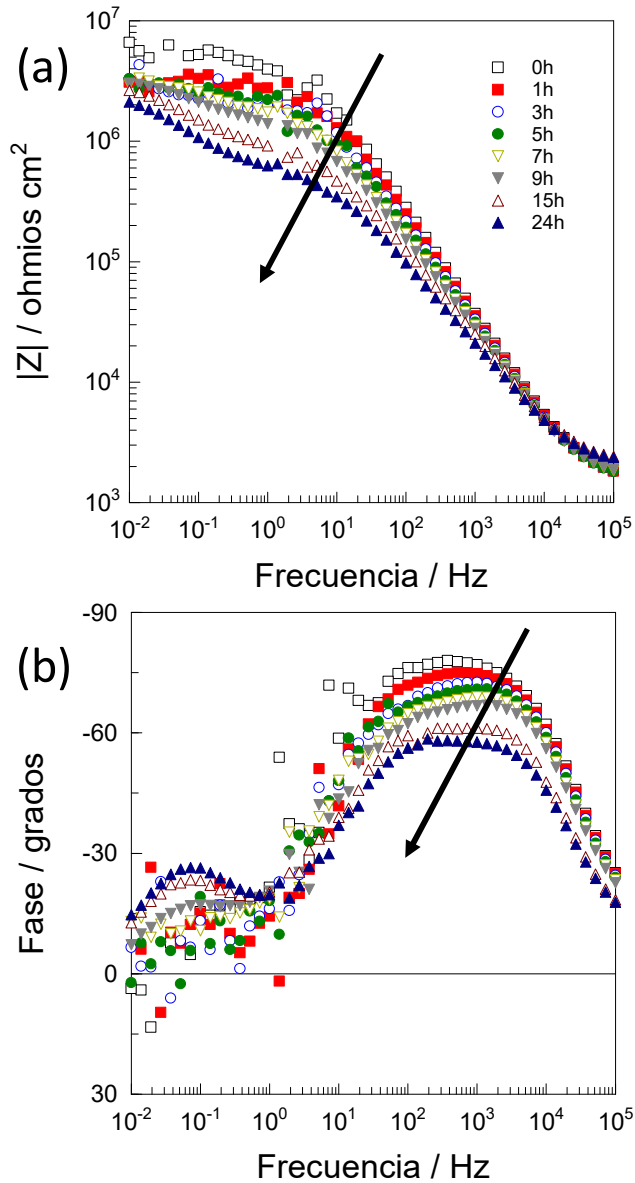


Figura 4. Evolución de los espectros de impedancia (representación de Bode) de una muestra de Z61 recubierta con una película sol-gel MAPTMS/TMOS modificada con BTA. Electrolito: solución acuosa de NaCl 0,006 M

Los dos máximos observados en las curvas representadas en las Figura 3b y Figura 4b son puntos singulares que deben tenerse en cuenta a la hora de interpretar estos diagramas. Como ya se indicó brevemente en el apartado dedicado a los aspectos teóricos de las medidas de impedancia, el máximo que se describe a altas frecuencias, en este caso en torno a 10^3 Hz, se asocia con la constante de tiempo de relajación del recubrimiento ($\tau_{sol-gel}$), la cual viene dada por el producto de la resistencia iónica del electrolito que llena los poros del recubrimiento ($R_{sol-gel}$) y la capacidad del condensador asociado a las zonas intactas y libres de poros de dicho recubrimiento ($C_{sol-gel}$) [1], [10], [12], [13]:

$$\tau_{sol-gel} = R_{sol-gel} \cdot C_{sol-gel} \quad (1)$$

Paralelamente, el máximo que aparece a frecuencias intermedias se asocia a la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}) y a la capacidad de la doble capa electroquímica (C_{dc}), situadas ambos sobre el sustrato metálico, en la base de los poros del recubrimiento. Así mismo, el producto de estos dos parámetros define otra constante de tiempo asociada a los procesos de corrosión del sustrato metálico en la base de los poros del recubrimiento (τ_{coat}):

$$\tau_m = R_{tc} \cdot C_{dc} \quad (2)$$

Como ya se ha mostrado en los capítulos precedentes, la interpretación de los diagramas de impedancia se realiza con la ayuda de circuitos equivalentes, contruidos con elementos eléctricos pasivos, habitualmente resistencias y condensadores, con los que se simula la respuesta en impedancia de las muestras metálicas objeto de estudio sometidas a ensayos de inmersión en medios acuosos corrosivos. La Figura 5 muestra dos circuitos equivalentes que se utilizan habitualmente en los estudios del comportamiento frente a la corrosión de metales recubiertos con pinturas orgánicas o recubrimientos de tipo sol-gel. En las primeras etapas del proceso corrosivo en soluciones acuosas de NaCl, el circuito equivalente de la Figura 5a es el que mejor se adapta al presente sistema metal-recubrimiento poroso. El circuito equivalente de la Figura 5b se ajusta mejor

a estadios avanzados del deterioro del recubrimiento y a la difusión de productos de corrosión solubles y especies electroactivas [1], [8]–[13].

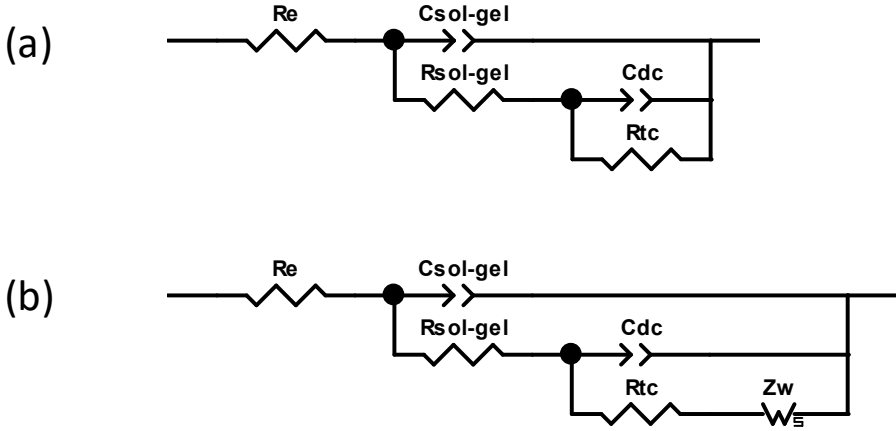


Figura 5. Circuitos equivalentes eléctricos utilizados para analizar los datos de impedancia electroquímica experimental

En párrafos anteriores, se ha descrito el significado físico de algunos de los elementos eléctricos que componen estos circuitos equivalentes. Para completar las asignaciones, queda mencionar el significado del elemento R_e que se asocia a la resistencia del electrolito situado entre el electrodo de referencia y el metal recubierto y Z_w que es la impedancia de difusión de Warburg en capa de espesor finito, asociada a la difusión de especies electroactivas a través de los poros del recubrimiento [1], [8]–[13]. A menudo, como se ha indicado ya en los capítulos 4 y 7, el comportamiento de los condensadores se implementa introduciendo en su lugar elementos de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés), para tener en cuenta el comportamiento no ideal que presentan estos elementos eléctricos.

Matemáticamente, la impedancia de un CPE viene dada por la siguiente ecuación:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (3)$$

$$j = \sqrt{-1} \quad (4)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (5)$$

Donde ω es la frecuencia angular en rad/s y f es la frecuencia en Hz. El CPE se define mediante dos parámetros, Q y α , donde Q tiene las unidades de $s^\alpha/\Omega\text{cm}^2$ o $\text{Fs}^{\alpha-1}/\text{cm}^2$ y α es un número adimensional. El parámetro α está relacionado con una distribución de corriente no uniforme, debido a la rugosidad de la superficie u otras propiedades distribuidas y su valor varía entre 0 y 1. El CPE se reduce a una resistencia para $\alpha = 0$, para $\alpha = 0,5$ a un elemento de Warburg que representa fenómenos de difusión de longitud semi-infinita, y a un condensador no-ideal para $\alpha = 1$ [14], [15]. En el caso de que el CPE esté conectado en paralelo con una resistencia R , es posible calcular la capacidad C asociada a CPE, utilizando la siguiente relación [16]:

$$C = (Q \cdot R^{1-\alpha})^{\frac{1}{\alpha}} \quad (6)$$

Volviendo, después de estas consideraciones teóricas, a la descripción de los resultados de la Figura 3 y Figura 4, se puede observar que, tanto los valores del módulo de impedancia correspondiente a las regiones de frecuencias bajas e intermedias, como los valores del ángulo de fase medido a las altas frecuencias disminuyen con el tiempo de ensayo, aunque más lentamente en la aleación AZ61, si se comparan estos resultados con los obtenidos con la aleación AZ31. Se observa además que los valores del módulo de impedancia registrados a bajas frecuencias son sustancialmente mayores en el caso de los sistemas basados en la aleación AZ61. Se puede interpretar ahora que la respuesta de impedancia del sistema metal/recubrimiento sol-gel formado sobre la aleación AZ61, está asociada a velocidades de corrosión más lentas y a mejores propiedades barrera del recubrimiento sol-gel desarrollado sobre la aleación AZ61 que el que se forma sobre la aleación AZ31. Este comportamiento está en concordancia con los resultados obtenidos mediante AFM, descritos en capítulos anterior de esta Tesis Doctoral, donde se mostraba que sobre el sustrato de la aleación AZ61 se formaban películas sol-gel muy homogéneas en contraposición con los defectos

microscópicos observados en los recubrimientos sol-gel aplicados sobre la aleación AZ31.

Sin renunciar al objetivo inicial, en el que se enfocaba el estudio hacia el diseño y desarrollo de recubrimientos con propiedades de protección activa, en el siguiente paso del estudio se modificaron los sol-gel obtenidos por vía acuosa añadiendo HMMM y p-TSA a los soles para intentar mejorar las propiedades barrera de estos sistemas. La bibliografía científica describe ampliamente las propiedades reticulantes del HMMM en recubrimientos poliméricos convencionales cuando en las formulaciones se añade también p-TSA como catalizador ácido [4], [6].

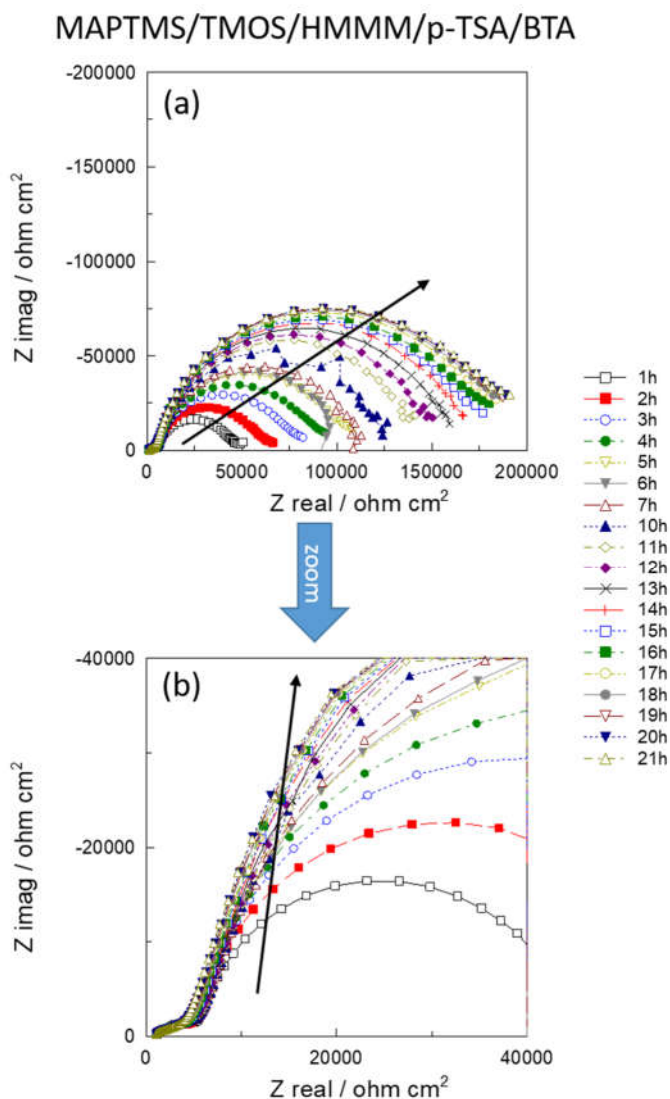


Figura 6. Evolución durante 24h de los diagramas de Nyquist, de un sistema metal/recubrimiento, basado en una película de sol-gel de fórmula MAPTMS/TMOS/HMMM/p-TSA/BTA depositada sobre AZ61. Electrolito: solución acuosa de NaCl 0,006 M

La Figura 6 muestra la evolución de los espectros de impedancia (diagramas de Nyquist), durante los ensayos de inmersión en una solución de NaCl 0,006 M, de una muestra AZ61 recubierta con una formulación sol-gel preparada por la vía acuosa. Esta formulación contiene una mezcla MAPTMS/TMOS

(relación molar de 4:1), 25% en peso de HMMM, un 1% en peso de p-TSA y un 0,3 % en peso de BTA.

La Figura 6a muestra los diagramas de Nyquist, registrados entre 100 KHz y 10 mHz. Se observa que cada diagrama está compuesto por dos semicircunferencias, uno de pequeño diámetro a altas frecuencias y otro que es predominante en el trazado del diagrama y que se sitúa en la región de frecuencias bajas e intermedias. Para observar detalladamente la evolución de los arcos de altas frecuencias, es preciso magnificar la escala de las representaciones de los diagramas de impedancia, tal como se muestra en la Figura 6b. Se observa que los arcos de altas frecuencias, asociados a las propiedades eléctricas de los recubrimientos sol-gel, permanecen estables a lo largo de las 24 horas de duración de los ensayos de inmersión. El diámetro de estas semicircunferencias coincide con el valor de la resistencia de los poros del recubrimiento sol-gel y es prácticamente constante a lo largo de todo el ensayo. Se observa, en cambio, que el arco de frecuencias bajas e intermedias se abre con el tiempo. Este interesante efecto, se relaciona con un aumento de la resistencia de transferencia de carga o, lo que es lo mismo, una disminución de la velocidad de corrosión del sustrato provocada por la acción inhibitoria del BTA. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Peng y col, en un estudio de recubrimientos sol-gel basados en sílice funcionalizada con terminaciones epoxídicas y dopados con BTA sobre aleaciones de cobre [17]. Peng y col. comprobaron que el benzotriazol, además de actuar como inhibidor de la corrosión de la superficie del cobre, mejora las propiedades hidrofóbicas del sol-gel y potencia la adherencia entre el recubrimiento sol-gel y la superficie de la aleación ensayada [17]. Los excelentes resultados obtenidos con los recubrimientos desarrollados en el presente estudio pueden ser explicados de la misma forma.

En la Figura 7 se comparan, a modo de ejemplo, los diagramas de Bode de cuatro recubrimientos orgánico-inorgánicos aplicados sobre la aleación AZ61, para dos tiempos de inmersión representativos (1 y 10 horas) en una solución acuosa de NaCl 0,006 M.

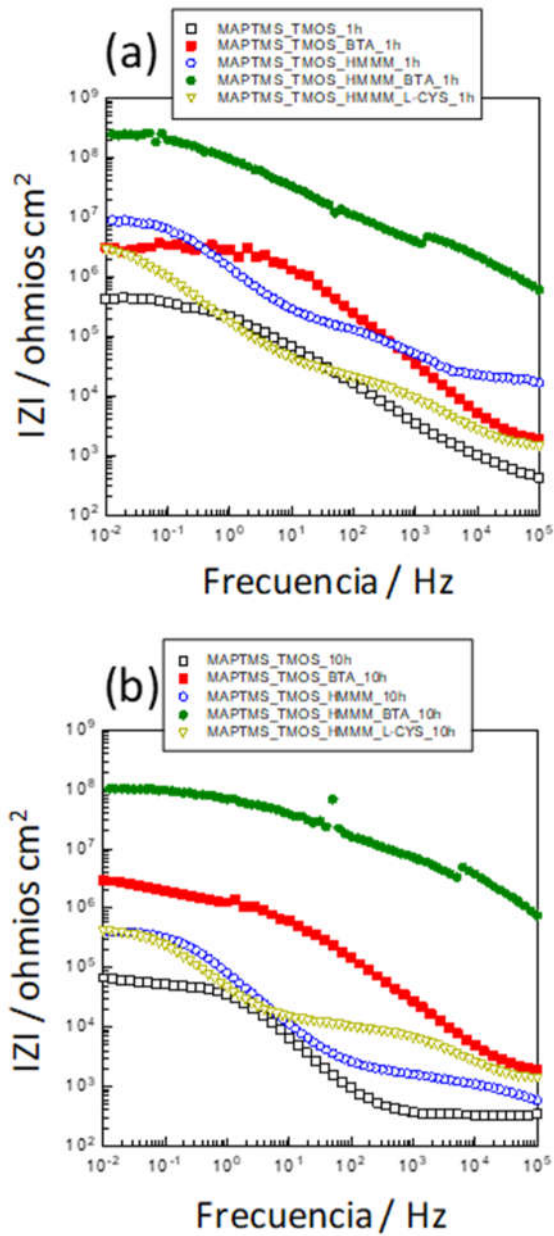


Figura 7. Diagramas de Bode de cuatro sistemas metal/recubrimiento, a dos tiempos de inmersión representativos (1 y 10 horas). Substrato del metal: aleación de magnesio AZ61. Electrolito: solución acuosa de NaCl 0,006 M

La Tabla 1 muestra los valores del módulo de impedancia $|Z|$ de cada una de las muestras ensayadas, obtenidos a las más bajas frecuencias (10 mHz).

Tabla 1. Valores del módulo de impedancia obtenidos a 10 mHz de AZ61 de diferentes sistemas metal/recubrimiento en electrolito NaCl 0,006 M

Formulación	$ Z _{10\text{mHz},1\text{h}} (\Omega)$	$ Z _{10\text{mHz},10\text{h}} (\Omega)$	Disminución $ Z _{10\text{mHz}} (\%)$
MAPTMS/TMOS	$4,21 \cdot 10^5$	$6,78 \cdot 10^4$	83,9
MAPTMS/TMOS/BTA	$3,08 \cdot 10^6$	$2,94 \cdot 10^6$	4,54
MAPTMS/TMOS/HMMM	$8,12 \cdot 10^6$	$4,34 \cdot 10^5$	94,6
MAPTMS/TMOS/HMMM/Cjs	$2,83 \cdot 10^6$	$4,18 \cdot 10^5$	85,2
MAPTMS/TMOS/HMMM/BTA	$4,21 \cdot 10^5$	$1,02 \cdot 10^8$	60,5

Se puede observar, tanto en la Figura 7 como en la Tabla 1, que para tiempos inmersión cortos (1 hora) los mayores valores de impedancia corresponden a la muestra modificada simultáneamente con HMMM y BTA y que estos valores son prácticamente tres órdenes de magnitud superiores a los que presenta el recubrimiento sol-gel sin dopar con inhibidor. A las 10 horas de inmersión los valores del parámetro $|Z|_{10\text{mHz}}$ de esta muestra continúan siendo significativamente superiores a los del resto de las muestras. Es remarcable también el buen comportamiento observado en el sistema MAPTMS/TMOS dopado con BTA. Los resultados obtenidos indican que con la adición de HMMM y BTA a las formulaciones, se obtienen recubrimientos con unas propiedades barrera excelentes desde el punto de vista tecnológico. En los recubrimientos de fórmula MAPTMS/TMOS/BTA se observa que el BTA participa activamente como inhibidor de la corrosión, dado que los valores del parámetro $|Z|_{10\text{mHz}}$ de esta muestra son dos órdenes de magnitud superiores a los de la muestra sin dopar, MAPTMS/TMOS.

A tiempos de inmersión más largos (10 h) los valores de la impedancia de la muestra MAPTMS/TMOS sufren una caída importante (Figura 7, Tabla 1). En cambio, las muestras dopadas con BTA o con HMMM-BTA mantienen unos altos valores de impedancia. Probablemente, este beneficioso efecto sea debido a las propiedades auto-reparantes observadas en los ensayos realizados de LEIS, que se mostrarán al final de ese capítulo, y al excelente efecto barrera que proporciona la combinación del HMMM y el BTA. Así pues, se han conseguido dos recubrimientos con propiedades tecnológicas potencialmente interesantes: el recubrimiento que contiene HMMM y BTA presenta propiedades de protección pasiva (barrera) y el recubrimiento que

contiene BTA presenta propiedades de protección activa frente a la corrosión.

Es interesante indicar que la combinación de la L-Cys y HMMM también proporciona a los recubrimientos sol-gel propiedades barrera mejoradas respecto a aquellos recubrimientos MAPTMS/TMOS que se ensayaron sin dopar. Sin embargo, los resultados obtenidos con la combinación BTA/HMMM son sensiblemente superiores. Es necesario seguir trabajando con el propósito de desarrollar formulaciones de recubrimientos sol-gel donde la L-Cys presente un efecto inhibidor más eficiente que el obtenido con las formulaciones sol-gel MAPTMS/TMOS, con el objetivo de obtener películas protectoras más amigables con el medio ambiente como alternativa a los recubrimientos basados en benzotriazol.

8.3.3 Medidas de impedancia (EIS): Estudio del comportamiento de los recubrimientos GPTMS/TMOS modificados

8.3.3.1 Recubrimientos sol gel GPTMS/TMOS/BTA de base alcohólica

En la Figura 8 se muestra un ejemplo representativo de la evolución de los diagramas de impedancia de un recubrimiento sol-gel GPTMS/TMOS depositado sobre la aleación AZ61, durante los ensayos de inmersión en una solución acuosa de NaCl 0,006 M. El recubrimiento se ha obtenido siguiendo la ruta alcohólica, utilizando etanol como disolvente y se ha modificado, mediante la adición de un 0,3 % en peso de BTA.

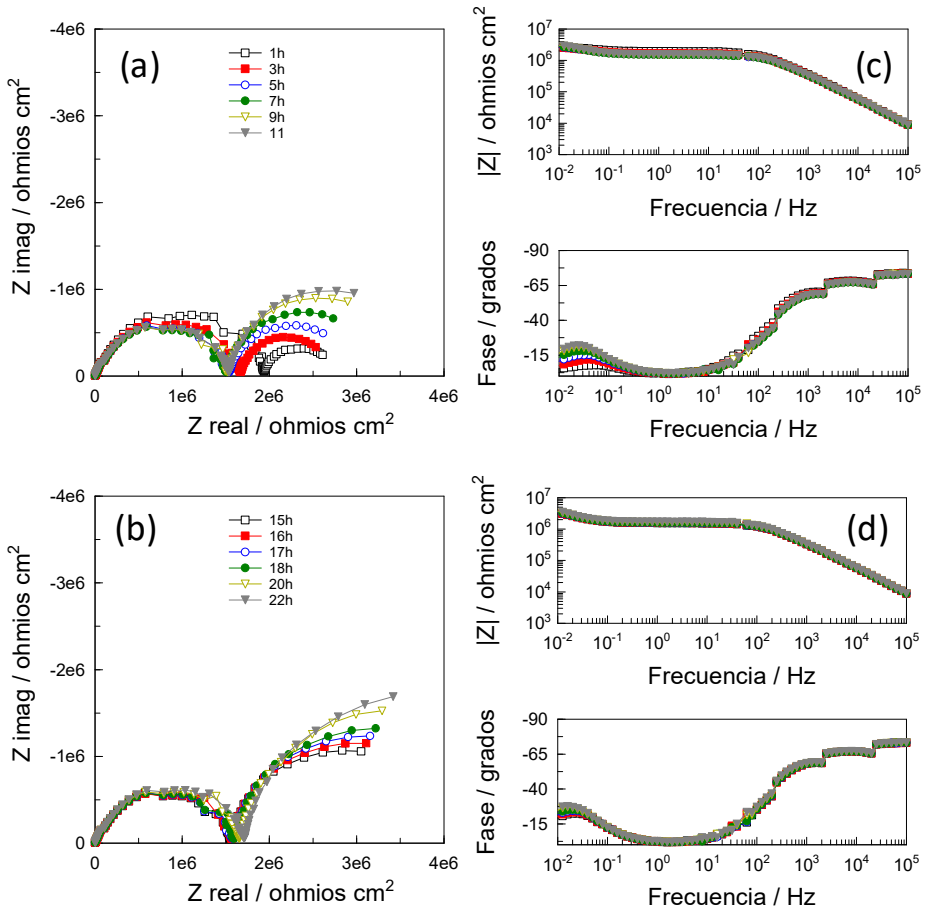


Figura 8. Evolución de los diagramas de impedancia de un sistema metal/recubrimiento, constituido por un recubrimiento sol-gel GPTMS/TMOS/BTA, depositado sobre la aleación AZ61. Electrolito: disolución acuosa de NaCl 0,006 M

Estos diagramas de impedancia se adaptan satisfactoriamente al modelo de circuito equivalente de la Figura 5a. Este modelo se utiliza habitualmente para describir el comportamiento electroquímico en las primeras etapas de la degradación de recubrimientos porosos depositados sobre sustratos metálicos en contacto con medios acuosos [1], [8]–[13]. En la Figura 9 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados que se obtienen con la ayuda del software comercial ZView al aplicar este modelo de circuito equivalente al sistema AZ61/GPTMS-TMOS-BTA, a las 15 horas de inmersión en una solución acuosa de NaCl 0,006 M. En las Figuras 9a y b se muestran los

diagramas de Nyquist, los diagramas de Bode y las curvas de ajuste correspondientes, obtenidos al aplicar los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 9c y d. En este caso, para identificar físicamente a cada uno de los elementos del circuito equivalente, se ha utilizado la notación propuesta en el software utilizado. En la Figura 9e se muestra la tabla de valores obtenidos con el software ZView, para cada uno de los elementos del circuito equivalente propuesto, los errores absolutos y relativos (en %) así como los valores de chi-cuadrado. Se observa que, en este ejemplo, los cálculos del método de ajuste mediante regresiones no lineales en el campo complejo que aplica el software ZView conduce a errores muy bajos. Los valores de chi-cuadrado y las sumas ponderadas al cuadrado son también muy bajos, lo cual indica que en el caso que nos ocupa las curvas de ajuste obtenidas son muy satisfactorias.

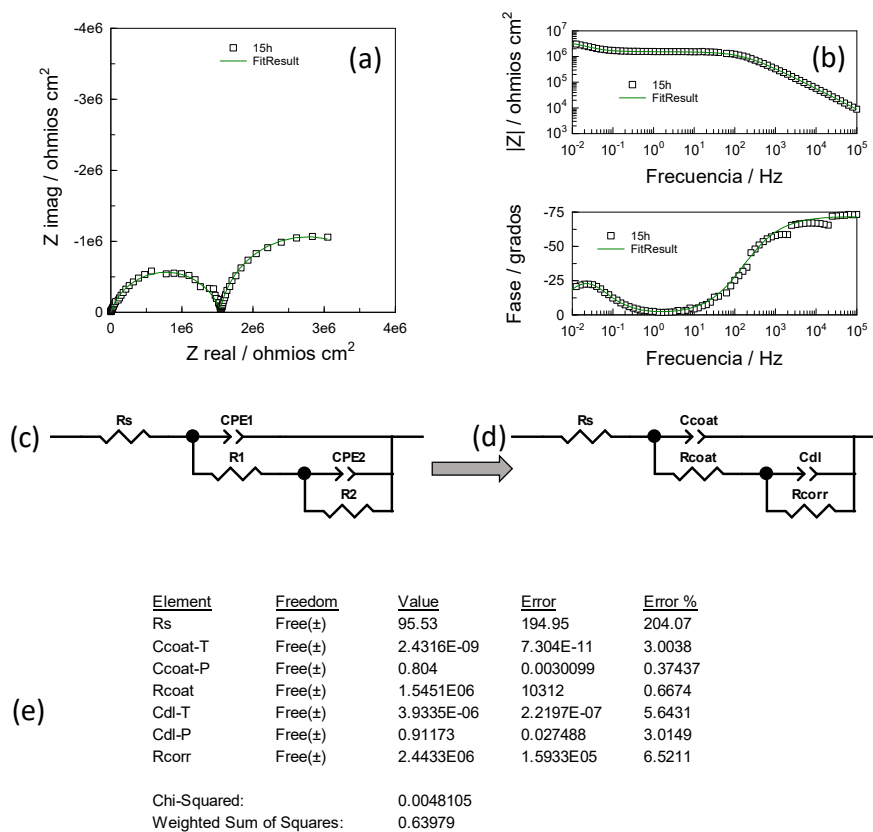


Figura 9. Diagramas de impedancia de un sistema AZ61/GPTMS-TMOS-BTA a las 15 horas de inmersión y curvas de ajuste correspondientes – (a) representación de Nyquist y (b) representación de Bode, (c) circuito equivalente utilizado y (d) resultados del ajuste. Electrólito: disolución acuosa de NaCl 0,006 M

Los valores obtenidos para los parámetros CPE1-P y CPE2-P del circuito equivalente de la Figura 9 han sido 0,804 y 0,912, respectivamente. Estos valores se aproximan a 1,0, que se obtiene con un condensador ideal, en lugar de aproximarse a 0,5, que daría como resultado que el CPE1 estuviera asociado a un elemento difusivo. Por tanto, los dos elementos de fase constante introducidos en el circuito equivalente de la Figura 9c pueden asociarse a un condensador no ideal. Así mismo, el valor obtenido para el parámetro CPE1-T, $2,43 \cdot 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{s}^{(\alpha-1)} \cdot \text{cm}^{-2}$, presenta el mismo orden que los CPE que se asocian a las propiedades eléctricas de recubrimientos poliméricos, lo cual avala que la asignación de este CPE con recubrimiento sol-gel (CPE_{coat}) es la correcta. Por añadidura, estos valores indican al mismo tiempo que la resistencia eléctrica R_1 , asociada en paralelo al elemento CPE_{coat}, está coligada a la resistencia del recubrimiento R_{coat} . Paralelamente, los valores comprendidos en torno a $10^{-6} \text{ F} \cdot \text{s}^{(\alpha-1)} \cdot \text{cm}^{-2}$, del elemento CPE2-T indican que este CPE se pueda asociar a la doble capa electroquímica del sustrato metálico protegido con recubrimientos poliméricos porosos CPE_{dl} y que, en consecuencia, la resistencia R_2 , asociada en paralelo al elemento CPE_{dl}, se asocia a la resistencia de transferencia de carga de la reacción de corrosión en la base de los poros, R_{corr} .

Aplicando esta metodología de cálculo, es posible extraer una valiosa información de diagramas de impedancia similares a los mostrados en la Figura 8. Así, por ejemplo, se puede hacer un seguimiento de las variaciones de parámetros tan importantes como R_{coat} , C_{coat} , R_{corr} y C_{dl} , para evaluar los procesos de degradación de los recubrimientos sol-gel y de la corrosión electroquímica del sustrato metálico. La Figura 10 muestra la evolución de los parámetros R_{coat} y C_{coat} (Figura 10a), asociados al arco de altas frecuencias y de los parámetros R_{corr} y C_{dl} , asociados al arco de frecuencias bajas e intermedias (Figura 10b), obtenidos para el sistema metal/recubrimiento, constituido por un recubrimiento sol-gel GPTMS/TMOS/0,3% peso BTA, aplicado sobre la aleación AZ61, deducidos a partir de los diagramas de impedancia mostrados en la Figura 8. Los valores de las capacidades de los CPE asociados al recubrimiento y a la doble capa electroquímica recogidos en dicha figura se han calculado utilizando la ecuación (6).

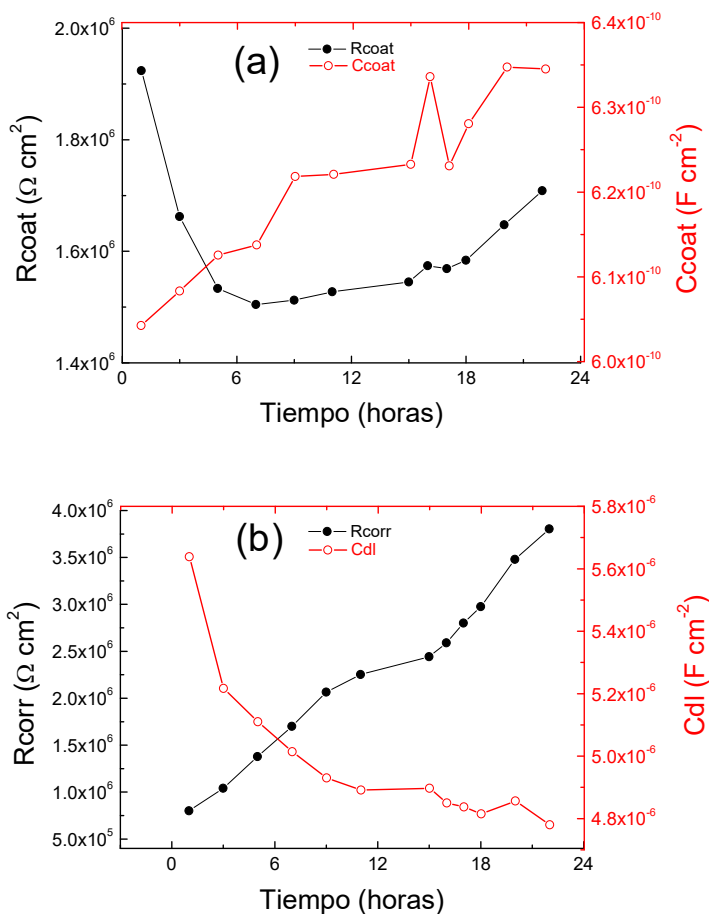


Figura 10. Evolución de los parámetros R_{coat} , C_{coat} , R_{corr} y C_{dl} , obtenidos para un sistema metal/recubrimiento, constituido por un recubrimiento sol-gel GPTMS/TMOS/BTA, sobre la aleación AZ61. Electrolito: disolución acuosa de NaCl 0,006 M

En la Figura 10a se puede observar que, para tiempos de ensayo cortos (entre 0 y 6 horas de inmersión), los valores de la resistencia de los poros del recubrimiento (R_{coat}) disminuyen rápidamente, hasta alcanzar un periodo de estabilización, entre las 6 y 18 horas de ensayo para después aumentar lentamente. Probablemente, en el periodo inicial se produce una rápida degradación del recubrimiento sol-gel, durante el cual se produce la entrada del electrolito a través de los poros. Tras esta entrada se produce la estabilización del recubrimiento y el sellado o taponamiento de los poros provocado por los productos de corrosión y las partículas de SiO_2 que se liberan durante la degradación del recubrimiento. En investigaciones

similares, y dando respaldo a esta interpretación, Yang y col. [18] encontraron que cuando sometían a ensayos de inmersión a sistemas de Al 2024-T3 recubiertos con sol-gel dopados con SiO_2 y ZrO_2 , tenían lugar fenómenos de corrosión por picadura en los defectos del recubrimiento una vez que la solución penetraba en el sol-gel. Durante este estadio, el aluminio disuelto forma una capa barrera y estable de óxidos mixtos en la intercara metal/recubrimiento, la cual inhibe el desarrollo de nuevos procesos de corrosión por picadura [18].

Volviendo a la Figura 10a, se observa también, que los valores de la capacidad del recubrimiento tienen una tendencia a crecer con el tiempo. Este comportamiento puede estar asociado a la absorción de agua en las zonas del recubrimiento intactas (o libres de poros) o a fenómenos de hinchamiento provocados por la acción del electrolito [19], [20].

Especialmente relevantes son los resultados mostrados en la Figura 10b. Se observa un aumento paulatino de la resistencia de transferencia de carga, ligado a una disminución de la capacidad de la doble capa electroquímica, fenómenos asociados a una caída de la velocidad de corrosión del sustrato metálico y una disminución del área total de la superficie activa del metal en la base de los poros del recubrimiento [8], [9], comportamientos que pueden estar asociados con un mecanismo de auto-reparación de las zonas dañadas del recubrimiento [10] y/o la acción inhibidora de la corrosión, provocada por la liberación lenta y controlada del benzotriazol (BTA), que permanecía atrapado físicamente o nano-encapsulado en la red órgano-silícica. Una vez liberado, la lixiviación de este agente hacia las zonas activas del sustrato metálico, provoca la formación de una mono-capa de adsorción de BTA protectora sobre la superficie de dichas zonas [17].

8.3.3.2 Recubrimientos sol gel GPTMS/TMOS/ ZrO_2 de base alcohólica

En la Figura 11 y Figura 12 se muestra la evolución de los diagramas de impedancia de un sistema metal/recubrimiento, constituido por un recubrimiento sol-gel GPTMS/TMOS modificado con un 1% en peso de ZrO_2 , depositado sobre la aleación AZ61, durante ensayos de inmersión en una solución acuosa de NaCl 0,006 M. Se observa que, a bajas frecuencias, los valores del módulo de impedancia de esta muestra son uno o dos órdenes de magnitud menores que los obtenidos con las muestras recubiertas con la

formulación GPTMS/TMOS/BTA (Figura 8). Desde este punto de vista, las propiedades protectoras de las muestras que contienen ZrO_2 son inferiores (al menos las propiedades de protección pasiva). Sin embargo, entre las 5 y las 22 horas de los ensayos de inmersión, es posible observar un efecto de protección activa (auto-reparante) en la zona de bajas frecuencias en las muestras que contienen ZrO_2 . Este efecto se señala con flechas ascendentes en los diagramas mostrados en las Figuras 11 y 12. Este efecto auto-reparante es similar al observado por García-Heras y col. en recubrimientos sol-gel dopados con nanopartículas de ceria [10] y puede deberse al sellado progresivo de los poros del recubrimiento sol-gel, como consecuencia de la formación de precipitados insolubles de MgO_2 , SiO_2 y ZrO_2 , o los oxihidróxidos correspondientes, como los encontrados por Yang y col. [18]. No obstante, en las Figuras 11 y 12 puede observarse a altas frecuencias la progresiva caída de los valores del módulo de impedancia y del ángulo de fase (marcada con flechas descendentes). Este comportamiento tiene lugar desde el inicio hasta el final del ensayo y se asocia a la progresiva degradación del recubrimiento que tiene lugar durante los ensayos de inmersión en el medio corrosivo [1], [8], [9].

AZ61/TMOS-GPTMS-ZrO₂

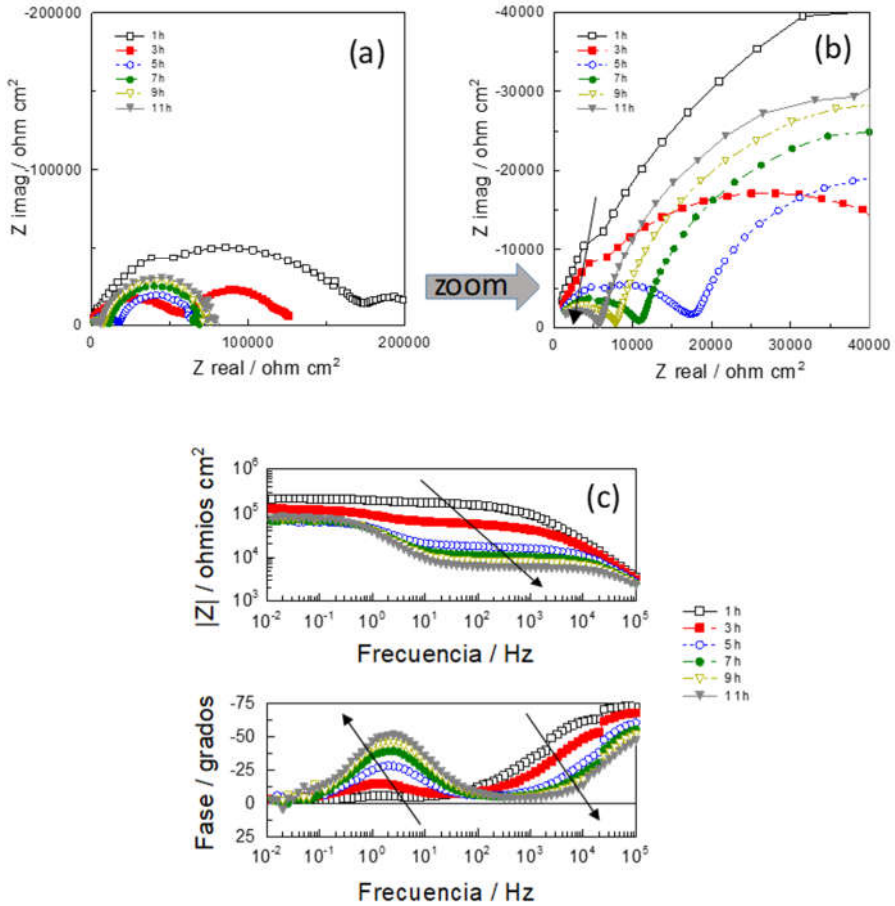


Figura 11. Variaciones de los diagramas de impedancia de un sistema AZ61-GPTMS/TMOS/ZrO₂, a tiempo de inmersión variable (1-11 h). Electrolito: disolución acuosa de NaCl 0,006M

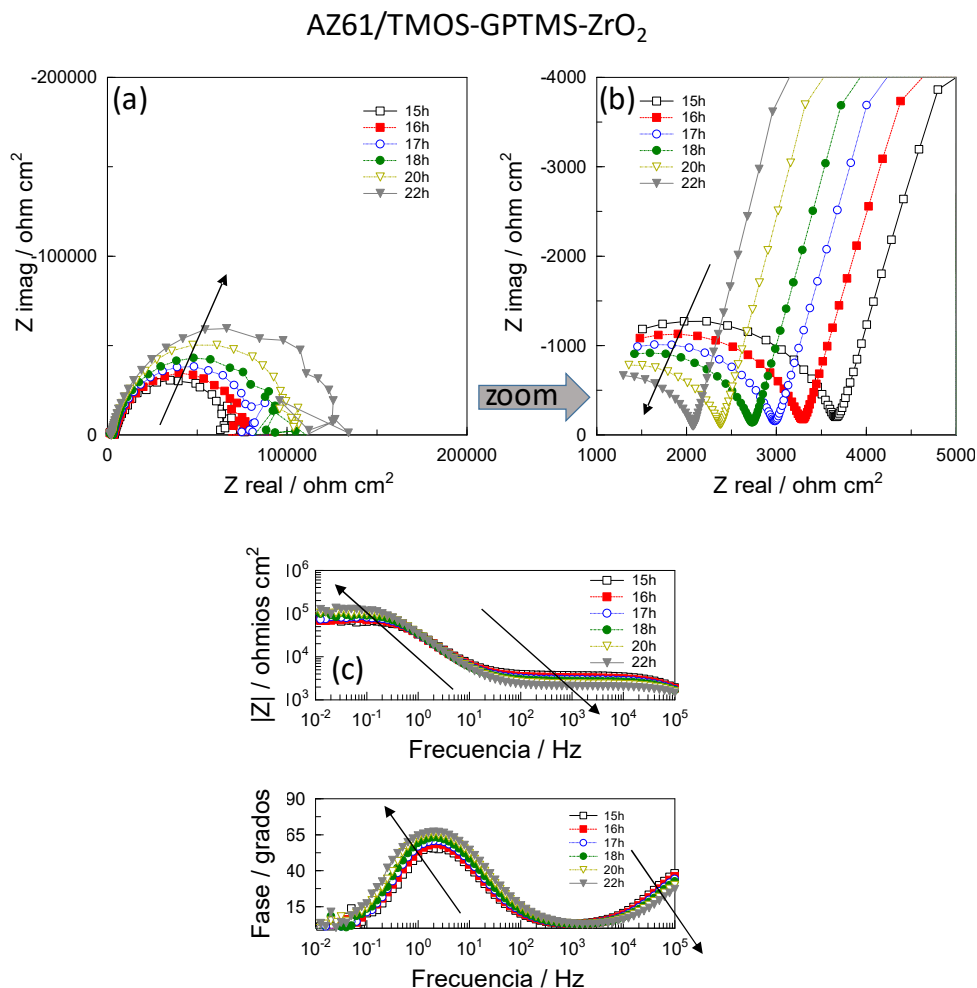


Figura 12. Variaciones de los diagramas de impedancia de un sistema AZ61-GPTMS/TMOS/ZrO₂, depositado sobre la aleación AZ61, a tiempo de inmersión variable (15-22 h). Electrólito: disolución acuosa de NaCl 0,006 M

8.3.3.3 Recubrimientos sol gel GPTMS/TMOS/ZrO₂/BTA de base alcohólica

En los recubrimientos sol-gel de base alcohólica, dopados simultáneamente con ZrO₂ (1% en peso) y BTA (0,3% en peso), no se observa un efecto auto-reparante claro (Figura 8.15). Lo que sí se observa en estos recubrimientos, es que se vuelve a producir una mejora de las propiedades barrera, asignada a la acción del BTA. Este comportamiento queda reflejado en que a las bajas frecuencias los valores del módulo de impedancia vuelven a alcanzar valores

superiores a los 10^6 ohmios cm^2 , al inicio del ensayo de inmersión, aunque después disminuyan lentamente durante el progreso de los ensayos de inmersión (Figura 13).

AZ61/TMOS-GPTMS-ZrO₂-BTA

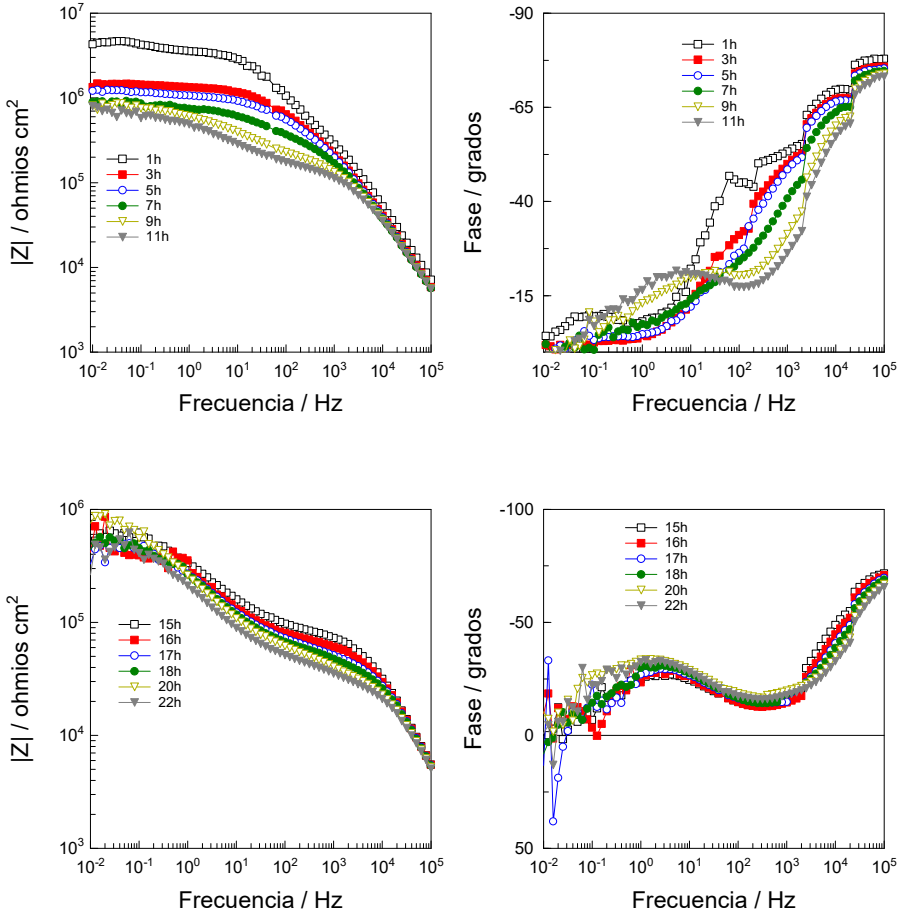


Figura 13. Evolución de los diagramas de impedancia de un sistema AZ61-GPTMS/TMOS/ZrO₂/BTA. Electrolito: disolución acuosa de NaCl 0,006 M

8.3.3.4 Recubrimientos sol gel GPTMS/TMOS/ZrO₂/BTA de base agua

En la Figura 14 se comparan diagramas de impedancia de sistemas metal/recubrimiento, constituidos por distintas formulaciones sol-gel de base agua, depositado sobre la aleación AZ61. Debido a la alta reactividad

del GPTMS, utilizado como precursor orgánico de la red híbrida órgano-silícica, ha sido necesario añadir a las formulaciones un 25% en peso de HMMM junto con un 1% en peso de p-TSA, para aumentar el grado de reticulación de los recubrimientos y así mejorar sus propiedades barrera. Las formulaciones se completan con la adición de un 0,3% en peso de inhibidor de la corrosión BTA (Figura 14a) y un 1% en peso de nanopartículas de ZrO_2 (Figura 14b), respectivamente.

Como puede observarse, a pesar de haber introducido los agentes reticulantes en las formulaciones sol-gel, los valores de impedancia que se obtienen son varios órdenes de magnitud inferiores a los valores de los recubrimientos sol-gel MAPTMS/TMOS de base agua. Se podría considerar que este resultado es negativo si lo que se pretende es obtener formulaciones sol-gel útiles para el desarrollo de recubrimientos con propiedades barrera. Sin embargo, se puede obtener ventaja de la reactividad que han mostrado los recubrimientos basados en GPTMS, cuando el objetivo que se plantea está relacionado con el desarrollo de recubrimientos con propiedades auto-reparantes y de protección activa frente a la corrosión [10].

En este sentido, puede ser interesante la evolución observada en los diagramas de impedancia durante los ensayos de inmersión (Figura 14a y b). Con las dos formulaciones de sol-gel ensayadas se observa que los arcos de los diagramas de Nyquist se abren progresivamente con el tiempo. A lo largo de esta Tesis Doctoral se ha correlacionado este comportamiento con la puesta en acción de mecanismos auto-reparantes de los recubrimientos. Por tanto, se puede considerar que los resultados obtenidos en este apartado son satisfactorios.

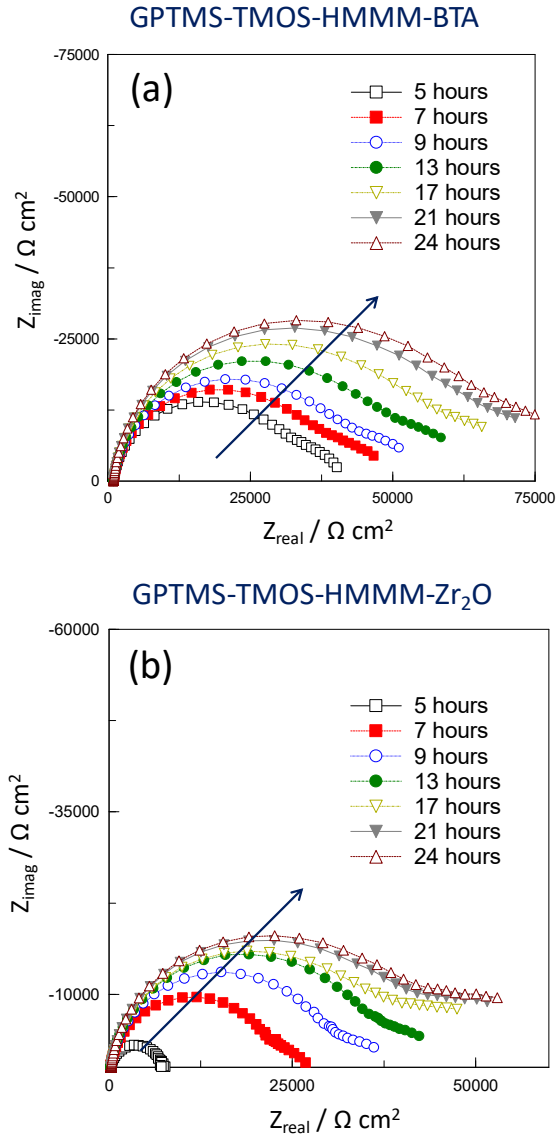


Figura 14. Diagramas de impedancia de sistemas AZ61/recubrimiento, constituidos por distintas formulaciones sol-gel de base agua: (a) GPTMS-TMOS-HMMM-BTA y (b) GPTMS-TMOS-HMMM-ZrO₂. Electrolito: disolución acuosa de NaCl 0,006 M

8.3.4 Medidas de impedancia localizada (LEIS): Estudio del comportamiento de los recubrimientos sol-gel modificados

Una técnica única en los laboratorios de España, con la que cuenta el Laboratorio de Electroquímica del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) es la espectroscopía de impedancia electroquímica local (LEIS). A lo largo de esta Tesis Doctoral, se ha pretendido transmitir la importancia de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), aplicada a los estudios de corrosión y protección, en general, y a los sistemas metal/recubrimiento basados en las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ61 protegidas con los recubrimientos sol-gel, en particular. La EIS proporciona una valiosa información, global o promediada, a escala macroscópica de los fenómenos de corrosión, pero en ocasiones puede ser útil o necesario estudiar también estos fenómenos a escala microscópica. En este sentido, la LEIS es una poderosa herramienta que, en los últimos años, ha demostrado ser de gran utilidad para la exploración de heterogeneidades superficiales y otros eventos, que tienen lugar sobre la superficie de electrodos sometidos a ensayos de inmersión en medios corrosivos. La LEIS es una técnica que permite estudiar el electrodo con resolución micrométrica o inferior, en función de las dimensiones de la sonda electroquímica utilizada en las medidas de impedancia o de la distancia a la que se sitúe la sonda sobre la superficie del electrodo [21], [22].

En el capítulo de introducción de esta Tesis se mostró que, a pesar de estar configurada con equipos de medida de costes económicos relativamente altos, se está implantando con fuerza en los laboratorios de corrosión de todo el mundo. En este sentido, algunos autores han utilizado ya la LEIS para estudiar los fenómenos locales de corrosión y su propagación en electrodos de Mg puro y aleaciones de magnesio AZ91 [23]–[26]. Más recientemente, Barranco y col. han aplicado esta técnica al estudio del comportamiento frente a la corrosión de películas delgadas de sol-gel modificadas con iones Zr^{4+} o Ce^{3+} sobre la aleación AZ91 [1]. Ya en el contexto de esta Tesis, un trabajo de nuestro grupo dentro de esta temática se refiere al estudio de revestimientos de sol-gel de base agua dopados con inhibidores de corrosión para la protección de las aleaciones de Mg-Al [27]. Por último, cabe citar en este apartado, los trabajos más recientes sobre aleaciones de magnesio con recubrimientos sol-gel de los grupos de X. Zheng [28], L. M. Calado [29], respectivamente.

El primer esfuerzo realizado en esta parte de la investigación ha sido la puesta a punto y calibrado del equipo utilizado para las medidas de impedancia localizada (LEIS) y los mapas de impedancia localizada (LEIM). Es conocido, que para realizar estas medidas se deben utilizar electrolitos de baja conductividad para optimizar la resolución [30].

La selección de la frecuencia a la que se fijan las medidas en el registro de los mapas de impedancia (LEIM) es un factor importante. En trabajos no recogidos en esta memoria, se han registrado mapas LEIM, fijando las medidas a una frecuencia constante (5Hz, 100 Hz, 500 Hz, 1000 Hz, etc.), hasta llegar a una optimización de la frecuencia más adecuada para el estudio. Conocemos por los estudios descritos en los apartados anteriores del presente capítulo que las regiones de muy bajas frecuencias de los diagramas de impedancia se relacionan con los fenómenos de difusión que tienen lugar junto al electrodo. Las regiones de frecuencias bajas e intermedias de los diagramas de impedancia están relacionadas con la reacción de transferencia de carga que tiene lugar en la interfase electrolito/substrato metálico en la base de los poros y defectos desarrollados de forma natural o artificial en el recubrimiento sol-gel. Finalmente, la región de altas frecuencias está influenciada por las propiedades eléctricas del recubrimiento. Todo esto es conocido, gracias a la experiencia adquirida en los estudios experimentales llevados a cabo en el laboratorio, en conjunción con el método de ajuste mediante regresiones no lineales en el campo complejo que aplica el software comercial ZView, herramienta que se ha utilizado para la interpretación de los diagramas de impedancia registrados con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Estos estudios se basan además en trabajos previos del equipo investigador, en los que para delimitar a qué fenómeno correspondía cada región del diagrama de impedancia se utilizaron, a modo de membranas, películas de pintura libres de substrato metálico y películas poliméricas “pelables”. Con estas películas, es posible separar en los diagramas de impedancia el efecto del substrato metálico del efecto de la película, primero midiendo la impedancia (EIS), con la película adherida a la superficie metálica y luego con la misma película separada del substrato [8], [9], [31].

Siguiendo razonamientos similares para el registro e interpretación de los mapas de impedancia (LEIM), se estudió el efecto de la frecuencia de onda aplicada y de la conductividad del electrolito sobre la detección de

heterogeneidades en interfazcaras sólido/líquido utilizando la LEIS y el método de elementos finitos (FEM), utilizando como herramienta el software COMSOL, con la ayuda del Dr. Rodrigo Montoya de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialista en métodos de simulación matemática de procesos electroquímicos y de corrosión.

Mediante la resolución de la ecuación de Laplace con las condiciones de contorno adecuadas y el método de los elementos finitos, se ha demostrado que para establecer una correlación entre lo que sucede en una frontera metal/electrólito y lo que ocurre en las inmediaciones del electrolito, es necesario seleccionar valores adecuados de la conductividad del electrolito y de la frecuencia de la señal sinusoidal aplicada. Esta situación es especialmente importante cuando se estudian heterogeneidades aproximadas matemáticamente mediante condiciones de contorno de tipo Neumann [22].

En esta parte del estudio se plantearon dos objetivos:

(1) Predecir teóricamente la influencia de la conductividad del electrolito y la frecuencia de onda aplicada a un sistema metal/electrólito sobre contornos tipo Dirichlet (donde se define el potencial) y tipo Neumann (donde se define la corriente).

(2) Validar experimentalmente los resultados teóricos mediante LEIS.

Para el desarrollo de este estudio se utilizaron tres electrodos de platino embebidos en una resina epoxídica, para simular tres defectos bien caracterizados en un recubrimiento de un sustrato metálico. El electrodo central tenía un diámetro de 0,5 mm, mientras que el diámetro de los restantes fue de 0,25 de mm. Sólo se consideraron dos defectos tipo Neumann, conectados a una fuente de alimentación externa, y un tercer defecto de tipo Dirichlet (Figura 15).

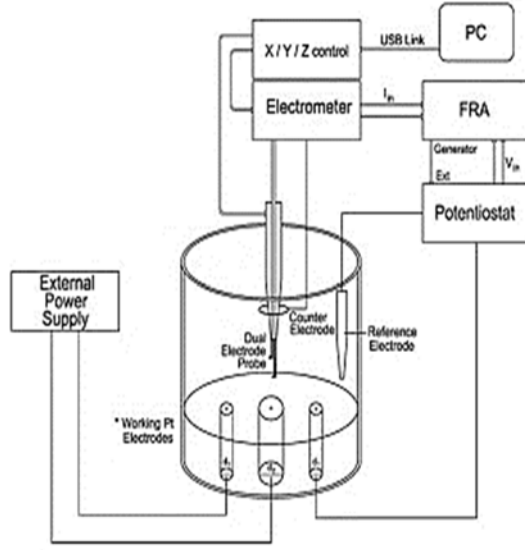


Figura 15. Esquema de la probeta estudiada con los 3 defectos descritos en el texto [22]

La Figura 16 describe la situación de un metal recubierto con un aislante ideal (condición Neumann homogénea) en el que hay tres defectos plenamente definidos, que hacen que la superficie del metal esté en contacto con un electrolito y en el que uno de los defectos provoca la activación del metal (condición Neumann no homogénea) y los otros dos una simple estabilización del potencial en dos valores distintos (condiciones Dirichlet). En el caso así descrito, el problema de valores de contorno a resolver es el siguiente:

$$-k\Delta\phi(x,y) = 0(x,y) \in \Omega \quad (7)$$

$$-k \frac{\delta\phi}{\delta n} = i = 0 \text{ en } \delta\Omega_1 \quad (8)$$

$$-k \frac{\delta\phi}{\delta n} = i = PC \text{ en } \delta\Omega_3 \quad (9)$$

$$\phi = \phi_0 \text{ en } \delta\Omega_2 \quad (10)$$

$$\phi = \phi_1 \text{ en } \delta\Omega_4 \quad (11)$$

Donde PC es la función que aproxima la curva de polarización del metal $\partial\Omega_3$ en contacto con el electrolito Ω , k la conductividad de éste, mientras que ϕ_0 y ϕ_1 son, respectivamente, los potenciales de las zonas $\partial\Omega_2$ y $\partial\Omega_4$ del sustrato metálico que representan heterogeneidades de potencial constante.

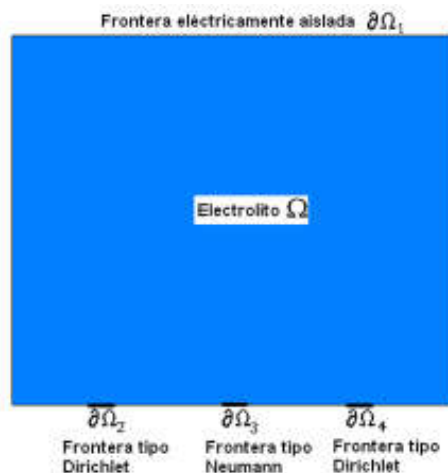


Figura 16. Esquema en el que se muestra el defecto tipo Neumann y 2 defectos tipo Dirichlet en contacto con el electrolito

Los resultados mostrados en la Figura 17 son distribuciones de potenciales electroquímicos obtenidos mediante métodos teóricos, mientras que los resultados mostrados en la Figura 18 son distribuciones del módulo del vector impedancia obtenidos experimentalmente. Sin embargo, debido a los fundamentos teóricos por los que se rige la LEIS, los mapas del módulo de impedancia obtenidos con esta técnica son biunívocos con respecto a los mapas de distribución de potenciales [21], [32]–[35]. Es decir, uno puede obtenerse a partir del otro y viceversa.

En ambos resultados se aprecia que los defectos sometidos a condiciones de contorno tipo Dirichlet son claramente detectables en todo el rango de conductividades y frecuencias ensayadas, mientras que los defectos sujetos a condiciones de contorno tipo Neumann son detectables solo en rangos bien específicos (bajas conductividades y altas frecuencias).

La Figura 17 muestra dos aspectos diferentes: (a) soluciones al Problema 1 obtenidas mediante el método de los elementos finitos y (b) los resultados experimentales de la distribución del módulo de impedancia, variando k en ambos casos.

En el caso (a), solamente se utilizó una condición de contorno tipo Neumann en el defecto central β . En el caso (b) solamente se utilizó una condición de contorno tipo Dirichlet en el defecto lateral χ .

En la Figura 18 se muestran: (a) las soluciones al Problema 1 obtenidas mediante el método de los elementos finitos, y (b) las soluciones al Problema 1 utilizando ϕ/Z en lugar de PC, variando la frecuencia ω en ambos casos. En el caso (a) solamente se utilizó una condición de contorno tipo Neumann en el defecto central β .

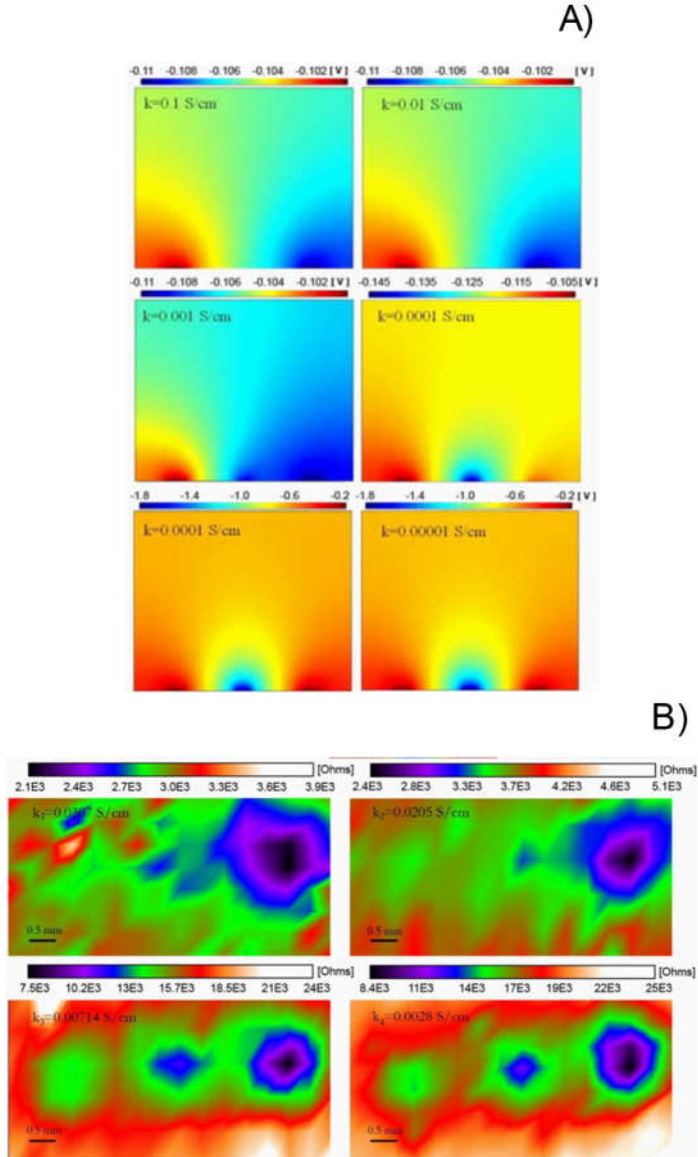


Figura 17. (a) Soluciones al Problema 1 obtenidas mediante el método de elementos finitos. (b) Resultados experimentales de la distribución del módulo de impedancia. En ambos casos los resultados se obtienen variando la conductividad del electrolito (k_e)

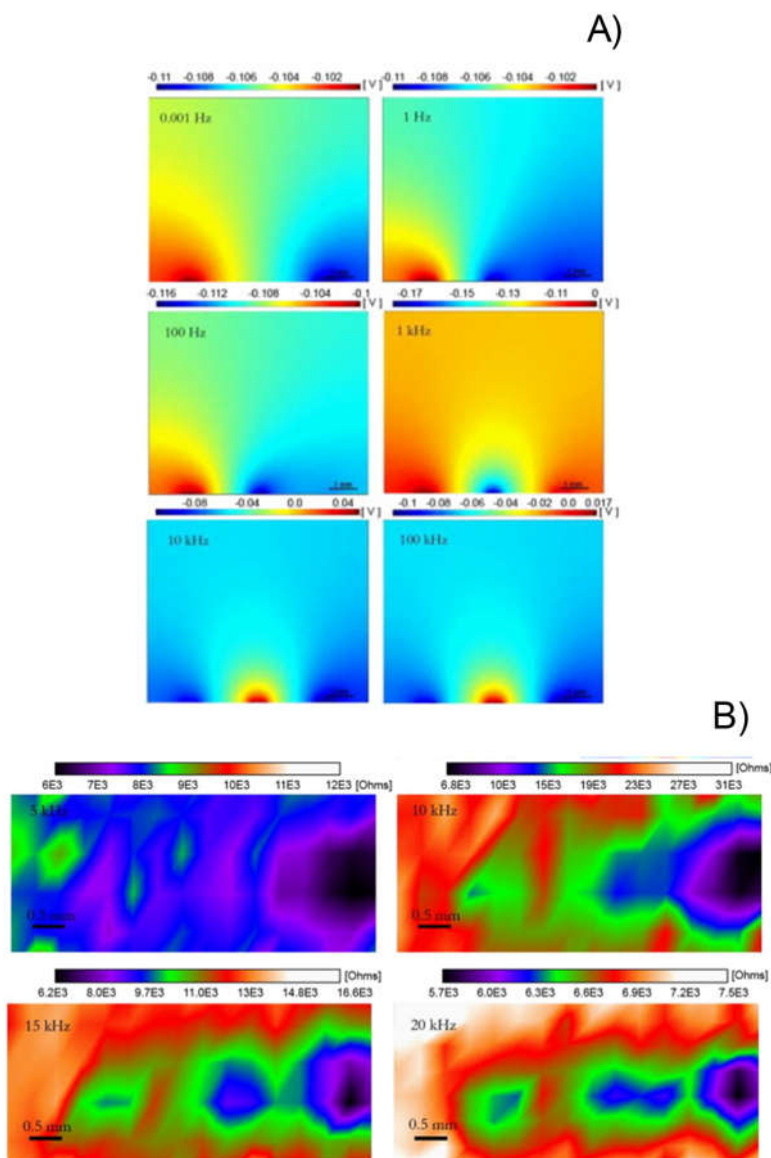


Figura 18. (a) Soluciones al Problema 1 obtenidas mediante el método de elementos finitos. (b) Soluciones al Problema 1 utilizando ϕ/Z en lugar de PC. En ambos casos los resultados se obtienen variando ω

Estos resultados demuestran que lo que ocurre en una frontera electroquímica activa no se refleja necesariamente en la distribución de potenciales que se genera en las zonas cercanas del electrolito si no se trabaja con adecuados valores de la conductividad del electrolito y de la

frecuencia de la señal sinusoidal aplicada durante el registro de los mapas de impedancia.

La mayor o menor influencia de las variables estudiadas aquí depende en gran medida del tipo de interfase metal/electrólito estudiada, siendo las condiciones de tipo Dirichlet (potencial constante) las menos afectadas por dichas variables.

En base a los argumentos teóricos aquí discutidos y a las diferentes condiciones de ensayo, se tomó la decisión de trabajar con las aleaciones de magnesio con recubrimientos sol-gel, utilizando como medio electrolítico una disolución acuosa de NaCl diluida (NaCl 0,006 M), para registrar los mapas de impedancia a una frecuencia fija de 500 Hz. En las medidas de impedancia global (EIS), comentadas en los apartados anteriores, se ha mostrado que a la frecuencia de 500 Hz (región de frecuencias intermedia) las medidas de impedancia están afectadas por los procesos de degradación del recubrimiento sol-gel y por los fenómenos de transferencia de carga del sustrato metálico, asociados a la reacción de corrosión, al mismo tiempo. Es previsible que los mapas de impedancia registrados a la frecuencia seleccionada estén afectados por la evolución de estos dos fenómenos. Se ha podido ver que en muestras en las que se simulaban tres defectos bien caracterizados sobre un recubrimiento de un sustrato metálico, era posible que alguno de ellos quedara enmascarado en los mapas de impedancia (LEIM) registrados.

La Figura 19 muestra la evolución de los mapas de impedancia, registrados entre 0 y 12 horas, a una frecuencia fija de 500 Hz, de dos muestras de AZ61 recubiertas con películas de sol-gel MAPTMS/TMOS, sometidas a un ensayo de inmersión en una solución acuosa de NaCl 0,006 M, para: (a) un recubrimiento sin inhibidor (ensayo en blanco) y (b) un recubrimiento dopado con un 0,3% en peso de BTA.

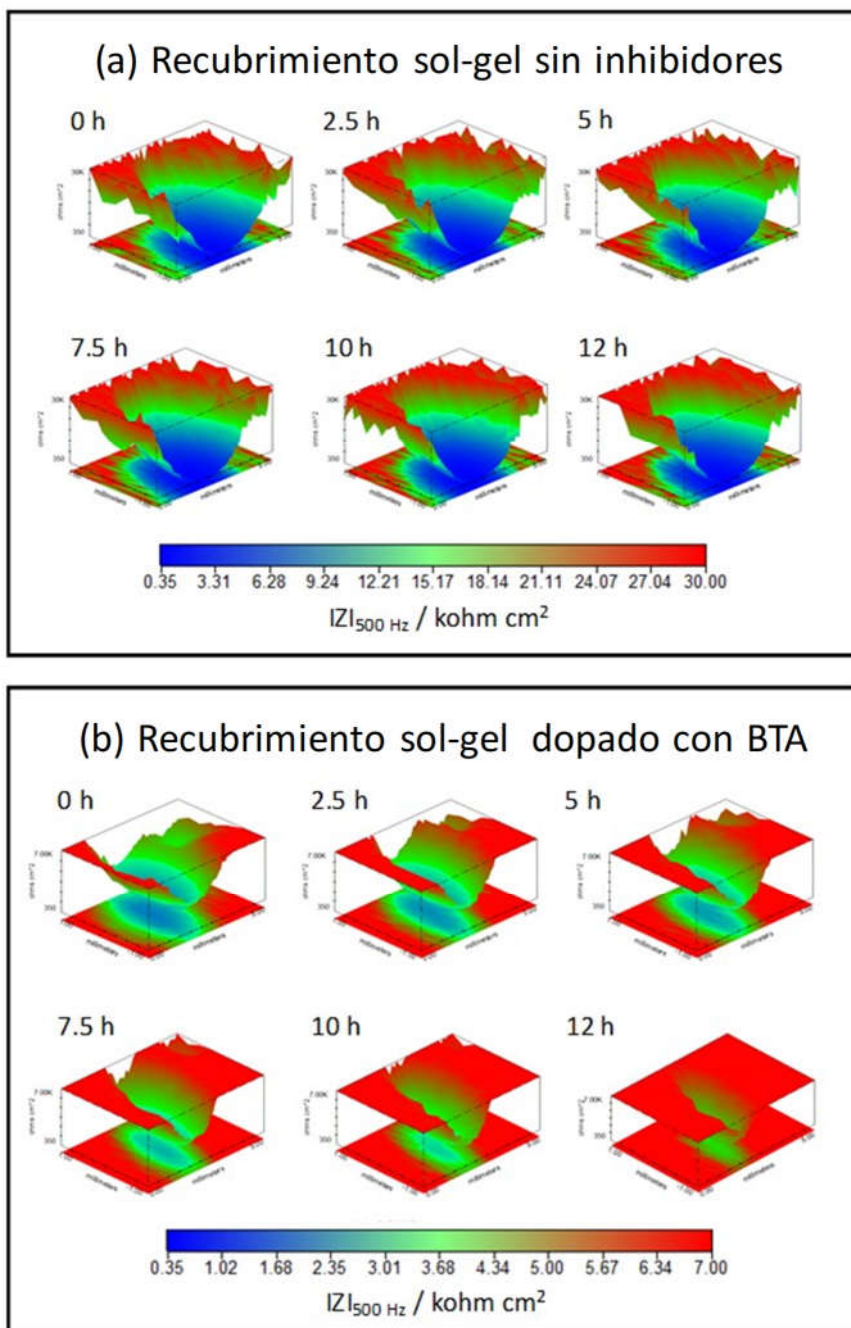


Figura 19. Evolución de los mapas de impedancia registrados a una frecuencia fija de 500 Hz de muestras de AZ61 recubiertas con películas de sol-gel MAPTMS/TMOS: (a) recubrimiento sin inhibidores y (b) recubrimiento dopado con un 0,3% en peso de BTA. Electrolito: disolución acuosa de NaCl 0,006 M

Para los recubrimientos sol-gel sin dopar no se observaron diferencias notables entre los mapas de impedancia obtenidos inicialmente y los registrados a tiempos de inmersión más largos. Por el contrario, para las películas de sol-gel dopadas con BTA, los mapas LEIS mostraron que los valores de impedancia aumentaban con el tiempo de inmersión en torno al defecto artificial. Este efecto se atribuye a la liberación gradual del BTA atrapado físicamente o nanoencapsulado en la red órgano-silícica del recubrimiento sol-gel intencionadamente dañado, lo cual causa la inhibición de la corrosión en las zonas activas del sustrato de magnesio. El inhibidor de la corrosión, en este caso el BTA produce un efecto auto-reparante, recubriendo progresivamente las zonas del sustrato metálico que han quedado desnudas, bajo la perforación artificial.

La Figura 20 muestra la evolución de los mapas de impedancia, registrados entre 0 y 12 horas, a una frecuencia fija de 500 Hz, de AZ61 recubierta con películas de sol-gel GPTMS/TMOS, dopado con un 0,3% en peso de L-Cys y sometido a un ensayo de inmersión en una solución acuosa de NaCl 0,006 M. Nuevamente se observa el mismo efecto auto-reparante, provocado esta vez por la acción inhibidora de la L-cisteína.

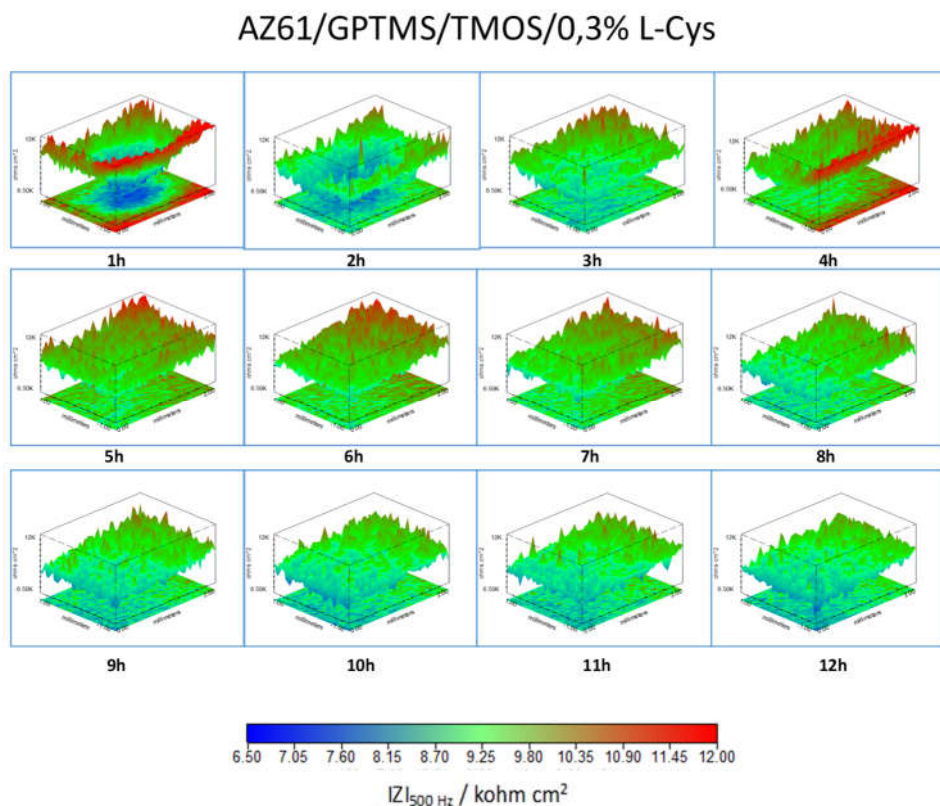


Figura 20. Evolución de los mapas de impedancia, registrados a una frecuencia fija de 500 Hz, de AZ61 recubierta con películas de sol-gel GPTMS/TMOS, dopado con un 0,3% en peso de L-Cys. Electrolito: disolución acuosa de NaCl 0,006 M

8.4 Conclusiones

Se han obtenido nuevos recubrimientos híbridos órgano-inorgánicos, aplicando procesos de tipo sol-gel. Dichos recubrimientos han mostrado ser útiles para la protección anticorrosiva de las aleaciones Mg-Al AZ31 y AZ61.

La combinación de técnicas electroquímicas de naturaleza macro- y microscópica ha permitido evaluar no sólo la influencia ejercida por los inhibidores de la corrosión sobre las propiedades protectoras de los recubrimientos sino también la capacidad autorreparante que confieren a los recubrimientos los inhibidores de la corrosión añadidos.

La incorporación del HMMM a las formulaciones de los recubrimientos otorga a los sistemas un fuerte aumento en los valores de impedancia

obtenidos durante los ensayos de inmersión en disoluciones de NaCl. Este comportamiento puede ser debido al aumento en las propiedades barrera de los recubrimientos, provocado por el efecto entrecruzante del HMMM.

La adición del BTA a las formulaciones del sol-gel no solo previene la corrosión de las superficies de aleaciones de Mg recubiertas, si no que puede mejorar las propiedades hidrofóbicas de los recubrimientos modificados con HMMM.

Las medidas de EIS y LEIS permitieron evaluar la influencia de los inhibidores de la corrosión en las propiedades barrera de los recubrimientos, así como las propiedades auto-reparantes de los films.

8.5 Bibliografía

- [1] V. Barranco, N. Carmona, J. C. Galván, M. Grobelny, L. Kwiatkowski, and M. A. Villegas, "Electrochemical study of tailored sol-gel thin films as pre-treatment prior to organic coating for AZ91 magnesium alloy," *Prog. Org. Coat.*, vol. 68, no. 4, pp. 347–355, Aug. 2010.
- [2] A. A. El-Hadad, V. Barranco, A. Samaniego, I. Llorente, F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván and S. Feliu Jr., "Influence of substrate composition on corrosion protection of sol-gel thin films on magnesium alloys in 0.6 M NaCl aqueous solution," *Prog. Org. Coat.*, vol. 77, no. 11, pp. 1642–1652, Nov. 2014.
- [3] J. Liu and J. C. Berg, "An aqueous sol-gel route to prepare organic-inorganic hybrid materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 41, pp. 4430–4435, 2007.
- [4] S. S. Pathak, A. S. Khanna, and T. J. M. Sinha, "HMMM cured corrosion resistance waterborne ormosil coating for aluminum alloy," *Prog. Org. Coat.*, vol. 60, no. 3, pp. 211–218, Oct. 2007.
- [5] D. Wang and G. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection," *Prog. Org. Coat.*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, Mar. 2009.
- [6] G. Gupta, S. S. Pathak, and A. S. Khanna, "Anticorrosion performance of eco-friendly silane primer for coil coating applications," *Prog. Org. Coat.*, vol. 74, no. 1, pp. 106–114, May 2012.
- [7] R. G. Wankhede, S. Morey, A. S. Khanna, and N. Birbilis, "Development of water-repellent organic-inorganic hybrid sol-gel coatings on aluminum using short chain perfluoro polymer emulsion," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 283, pp. 1051–1059, Oct. 2013.
- [8] S. Feliu, J. C. Galván, and M. Morcillo, "An interpretation of electrical impedance diagrams for painted galvanized steel," *Prog. Org. Coat.*, vol. 17, no. 2, pp. 143–153, Jul. 1989.
- [9] S. Feliu, J. C. Galván, and M. Morcillo, "The charge transfer reaction in Nyquist diagrams of painted steel," *Corros. Sci.*, vol. 30, no. 10, pp. 989–998, Jan. 1990.

- [10] M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J. C. Galvan, S. Radzki, and M. A. Villegas, "Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 380, no. 1, pp. 219-224, Oct. 2004.
- [11] B. Chico, J. C. Galván, D. de la Fuente, and M. Morcillo, "Electrochemical impedance spectroscopy study of the effect of curing time on the early barrier properties of silane systems applied on steel substrates," *Prog. Org. Coat.*, vol. 60, no. 1, pp. 45-53, Aug. 2007.
- [12] A. A. E. Hadad, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, E. Peón, G. J. Hickman, C. C. Perry and J. C. Galván, "Enhancing in vitro biocompatibility and corrosion protection of organic-inorganic hybrid sol-gel films with nanocrystalline hydroxyapatite," *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, no. 24, pp. 3886-3896, 2014.
- [13] A. A. E. Hadad, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, G. J. Hickman, J. C. Galván, and C. C. Perry, "Triethylphosphite as a network forming agent enhances in vitro biocompatibility and corrosion protection of hybrid organic-inorganic sol-gel coatings for Ti6Al4V alloys," *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, no. 45, pp. 7955-7963, 2014.
- [14] "Front Matter," in *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley-Blackwell, 2017, pp. i-xlvii.
- [15] "Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition," *Wiley.com*. [Online]. Available: <https://www.wiley.com/en-us/Impedance+Spectroscopy%3A+Theory%2C+Experiment%2C+and+Applications%2C+2nd+Edition-p-9780471647492>. [Accessed: 08-Aug-2018].
- [16] M. E. Orazem, I. Frateur, B. Tribollet, V. Vivier, S. Marcelin, N. Pébère, A. L. Bunge, E. A. White, D. P. Riemer and M. Musiani, "Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 6, pp. C215-C225, 2013.
- [17] S. Peng, W. Zhao, H. Li, Z. Zeng, Q. Xue, and X. Wu, "The enhancement of benzotriazole on epoxy functionalized silica sol-gel coating for copper protection," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 284-290, Jul. 2013.

- [18]X. F. Yang, D. E. Tallman, V. J. Gelling, G. P. Bierwagen, L. S. Kasten, and J. Berg, "Use of a sol-gel conversion coating for aluminum corrosion protection," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 140, no. 1, pp. 44–50, May 2001.
- [19]E. P. M. van Westing, G. M. Ferrari, and J. H. W. de Wit, "The determination of coating performance with impedance measurements—II. Water uptake of coatings," *Corros. Sci.*, vol. 36, no. 6, pp. 957–977, Jun. 1994.
- [20]Westing, E.P.M. van, Weijde, D.H. van der, Vreijling, M.P.W., Ferrari, G.M., Wit, J.H.W. de, and TNO Industrie, "Quantification of coating aging using impedance measurements," American Chemical Society, 1998.
- [21]V. M. Huang, S.-L. Wu, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, "Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 23, pp. 8048–8057, Sep. 2011.
- [22]R. Montoya, F. R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, and J. C. Galván, "Effect of conductivity and frequency on detection of heterogeneities in solid/liquid interfaces using local electrochemical impedance: Theoretical and experimental study," *Electrochem. Commun.*, vol. 15, no. 1, pp. 5–9, Feb. 2012.
- [23]Z. P. Cano, J. R. Kish, and J. R. McDermid, "Global and Localized Corrosion Behaviour of a Coated AM60B Magnesium Alloy," *Mater. Sci. Technol.*, p. 9, 2013.
- [24]G. Baril, C. Blanc, M. Keddam, and N. Pébère, "Local Electrochemical Impedance Spectroscopy Applied to the Corrosion Behavior of an AZ91 Magnesium Alloy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 10, pp. B488–B493, Jan. 2003.
- [25]G. Baril, G. Galicia, C. Deslouis, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, "An Impedance Investigation of the Mechanism of Pure Magnesium Corrosion in Sodium Sulfate Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 2, pp. C108–C113, Jan. 2007.

- [26]G. Galicia, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, "Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 8, pp. 1789–1794, Aug. 2009.
- [27]J. C. Galvan, F. R. Garcia-Galvan, V. Barranco, A. Jimenez-Morales, and S. Feliu Jr., "Waterborne sol-gel coatings doped with corrosion inhibitors for the protection of Mg-Al alloys," *Proc. Int. Waterborne High-Solids Powder Coat. Symp.*, vol. 42nd, no. Copyright (C) 2018 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., pp. 349–365, 2015.
- [28]X. Zheng, Q. Liu, H. Ma, S. Das, Y. Gu, and L. Zhang, "Probing local corrosion performance of sol-gel/MAO composite coating on Mg alloy," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 347, pp. 286–296, 2018.
- [29]L. M. Calado, M. G. Taryba, M. J. Carmezim, and M. F. Montemor, "Self-healing ceria-modified coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy," *Corros. Sci.*, 2018.
- [30]M. Macedo, I. C. P. Margarit-Mattos, F. de L. Fragata, J.-B. Jorcin, N. Pébère, and O. R. Mattos, "Contribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectroscopy," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 6, pp. 1322–1327, 2009.
- [31]Juan carlos Galván Sierra, "Estudio de la capacidad anticorrosiva de las películas de pintura mediante técnicas electroquímicas," Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 1987.
- [32]A. M. Mierisch, S. R. Taylor, and V. Celli, "Understanding the Degradation of Organic Coatings Through Local Electrochemical Impedance Methods II. Modeling and Experimental Results of Normal Field Variations above Disk Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 7, pp. B309–B315, 2003.
- [33]A. M. Mierisch and S. R. Taylor, "Understanding the Degradation of Organic Coatings Using Local Electrochemical Impedance Methods I. Commonly Observed Features," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 7, pp. B303–B308, 2003.

[34]F. Zou, D. Thierry, and H. S. Isaacs, "A High-Resolution Probe for Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 6, pp. 1957–1965, 1997.

[35]I. Frateur, V. M.-W. Huang, M. E. Orazem, N. Pébere, B. Tribollet, and V. Vivier, "Local electrochemical impedance spectroscopy: Considerations about the cell geometry," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 25, pp. 7386–7395, 2008.

Capítulo 9

Conclusiones

Conclusiones

Del conjunto de resultados obtenidos en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, se deducen las siguientes conclusiones generales:

Se han preparado y caracterizado con éxito nuevos recubrimientos híbridos órgano-inorgánicos potencialmente útiles como pretratamientos de superficies. Estos recubrimientos son amigables con el medio ambiente y han presentado un comportamiento satisfactorio en la protección anticorrosiva de aleaciones comerciales de magnesio AZ31 y AZ61.

Pero antes de abordar estos estudios, ha sido necesario hacer un análisis profundo sobre la influencia que los filmes de óxido nativo que se generan espontáneamente en contacto con la atmósfera, ejercen sobre el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de Mg AZ31 y AZ61.

De esta forma, se ha constatado que la película de óxido nativo que se desarrolla sobre las muestras de AZ61 pulidas posee un fuerte carácter protector. Los resultados obtenidos indican que este filme es mucho más perfecto que la película superficial de óxido de la misma aleación ensayada en estado de recepción. Esta película protege al material frente los procesos de corrosión micro-galvánica que se producirían como consecuencia de las dos fases que están presentes en esta aleación. En la aleación AZ31 no se observa ningún efecto beneficioso en relación a posibles propiedades anticorrosivas atribuibles a las películas de óxido nativo.

En la siguiente etapa del estudio se ha evaluado si es posible generar filmes de óxidos con propiedades protectoras satisfactorias utilizando tratamientos sencillos de oxidación isotérmica.

Tras someter las muestras a tratamientos térmicos abiertos al aire (200°C, 60 minutos), se observa un comportamiento muy diferente entre las superficies pulidas y las que estaban en estado de recepción. Estas diferencias pueden estar relacionadas con la alta heterogeneidad y con la naturaleza defectuosa de la capa de óxidos superficial que se genera sobre las muestras en estado de recepción. En contraste, sobre las muestras pulidas, se forma una película de óxido nativo más uniforme, homogénea y continúa. En estudios previos se había comprobado que, como consecuencia del tratamiento térmico aplicado, la resistencia a la corrosión en la aleación

AZ61 pulida aumentaba dos o tres veces en ensayos de inmersión en solución de NaCl 0,6 M. Este efecto es menos evidente en la aleación AZ31.

Tras las anomalías observadas en determinados ensayos de resistencia a la corrosión en las muestras de AZ31, se pudo comprobar que, debido a los tratamientos térmicos sufridos por algunas muestras de esta aleación en su proceso de fabricación, se producía un enriquecimiento en aluminio en las zonas próximas a la superficie. Este enriquecimiento desembocaba en unos excelentes resultados, en cuanto al comportamiento frente a la corrosión de la aleación se refiere.

A continuación, la investigación se dirigió hacia el diseño y la preparación de los recubrimientos sol-gel híbridos órgano-inorgánicos sin modificar, para utilizar como referencia (ensayo en blanco) los resultados obtenidos de las posteriores investigaciones.

Estos nuevos recubrimientos se han generado mediante el proceso sol-gel, a partir de la mezcla de dos precursores órgano-polisiloxánicos. Un precursor orgánico consistente en un organosilano con un grupo orgánico funcional (glicidilo, metacriloxi, amino y tiol o mercapto) y grupos metoxilo hidrolizables. El precursor inorgánico seleccionado ha sido el tetrametoxisilano (TMOS). Entre los silanos órgano-funcionalizados, finalmente se ha seleccionado el γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) y γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS).

Los análisis de AFM, SEM y XPS han revelado que los recubrimientos sol-gel formados sobre la superficie de la aleación de magnesio AZ61 son mucho más perfectos, uniformes y libres de defectos microscópicos que los que se desarrollan sobre la aleación magnesio AZ31. Este comportamiento se atribuye a la película de óxido nativo presente en la superficie de la aleación AZ61. Esta película inhibe el ataque del sustrato de magnesio durante el proceso de formación del recubrimiento sol-gel.

En contraposición, la película de óxido nativo de la aleación AZ31 no es lo suficientemente protectora como para evitar la disolución del sustrato de magnesio y el desprendimiento de hidrógeno asociado a esta reacción de disolución. El hidrógeno producido provoca la formación de poros microscópicos durante los procesos de gelificación, curado y formación de la película sol-gel depositada sobre la aleación AZ31, lo cual es un efecto indeseado.

Con estos resultados se ha comprobado por primera vez que la influencia de la composición del sustrato y de los óxidos nativos generado espontáneamente sobre las aleaciones de Mg AZ31 y AZ61, es determinante en lo que se refiere a las propiedades de protección frente a la corrosión de los recubrimientos sol-gel.

Las conclusiones alcanzadas en el estudio de los recubrimientos sol-gel dopados con inhibidores de la corrosión y nanopartículas de ZrO_2 han sido las siguientes:

Las medidas de EIS en conjunción con los mapas de impedancia registrados con la ayuda de la LEIS han mostrado que los recubrimientos híbridos dopados con cisteína (L-Cys) y benzotriazol (BTA) y nanopartículas de zirconia, presentan propiedades auto-reparantes y de protección activa contra la corrosión muy prometedoras.

Los ensayos de inmersión en soluciones de cloruro sódico, han mostrado que los sistemas metal/recubrimiento sol-gel modificado con hexametoximetilmelamina (HMMM) presentan unas propiedades de indudable valor tecnológico, en cuanto a la resistencia frente a la corrosión se refiere.

Los valores obtenidos para el módulo de impedancia a bajas frecuencias, con las muestras basadas en estas formulaciones son significativamente elevados. Se atribuye este comportamiento al alto grado de reticulación de la red órgano-silícica, provocado por la presencia de HMMM. Las medidas de impedancia indican que gracias a la presencia del agente reticulante, el recubrimiento sol-gel presenta unas propiedades barrera excelentes.

Se ha indicado, que el inhibidor de corrosión BTA confiere a los recubrimientos unas propiedades protección activa frente a la corrosión interesantes. Pero en el presente estudio se ha constatado que el BTA puede ser utilizado también en conjunción con el HMMM, para producir recubrimientos sol-gel con los que se consigue una sensible mejora del efecto barrera de los recubrimientos formulados.

La aplicación simultánea de las espectroscopías de impedancia electroquímica global y localizada (EIS/LEIS), ha permitido demostrar no solo las propiedades auto-reparantes y de protección activa contra la corrosión de algunos sistemas, sino también que los recubrimientos basados en la

conjunción de HMMM y BTA presentan unas propiedades de protección pasiva excelentes.

Los resultados obtenidos son muy prometedores y sugieren que los recubrimientos sol-gel modificados con nanopartículas de ZrO_2 y dopados con benzotriazol o L-cisteína, como inhibidores de la corrosión, pueden ser una alternativa amigable con el medio ambiente para la protección contra la corrosión de aleaciones comerciales de magnesio y para reemplazar a los tratamientos convencionales de conversión química, basados en el uso de cromo hexavalente y fosfatos.

Conclusions

From the set of results obtained in the development of this Doctoral Thesis, the following general conclusions are deduced:

New organo-inorganic hybrid coatings potentially useful as surface pretreatments have been successfully prepared and characterized. These coatings are environmentally friendly and have exhibited satisfactory performance in the anticorrosion protection of AZ31 and AZ61 commercial magnesium alloys.

But before tackling these studies, it has been necessary to make an in-depth analysis of the influence exerted by the native oxide films on the corrosion behavior of Mg alloys.

It has been found that the native oxide film that develops spontaneously on the AZ61 polished samples has a strong protective character. The results obtained indicate that this film is much more perfect than the surface oxide film formed on the same alloy tested in as-received conditions. This film protects the material against the micro-galvanic corrosion processes that would occur as a consequence of the contact between the two phases present in this alloy. In the AZ31 alloy, no beneficial effect is observed in relation to possible anticorrosive properties due to the native oxide films.

In the next stage of the study it has been evaluated if it is possible to generate protective oxide films using simple isothermal oxidation treatments.

After submitting the samples to thermal treatments (200°C, air, 60 minutes), a very different behavior was observed between the polished surfaces and those that were in the as-received conditions. These differences may be related to the high heterogeneity and the defective nature of the surface oxide layer that is generated on the samples in the as-received state. In contrast, on the polished samples, a more uniform and continuous native oxide film is formed. In previous studies it had been found that, as a consequence of the applied heat treatment, the corrosion resistance increased by a factor of two or three in the polished AZ61 when immersed in 0.6 M NaCl solution. This effect is less evident in the alloy AZ31.

After the anomalies observed in certain AZ31 samples during corrosion resistance tests, it was found that, due to thermal treatments suffered by some samples of this alloy in its manufacturing process, there was an enrichment in aluminum in the area close to the surface. This enrichment resulted in excellent results, as far as the corrosion behavior of the alloy is concerned.

After that, the research was directed to the design and preparation of unmodified organo-inorganic hybrid sol-gel coatings, to use as a reference (blank tests) the results obtained from the subsequent investigations.

These new coatings have been prepared following the sol-gel process, mixing two organo-polysiloxane precursors. The organic precursor consisted of an organosilane with a functional organic group (glycidyl, methacryloxy, amino and thiol or mercapto) and hydrolyzable methoxyl groups. The selected inorganic precursor has been tetramethoxysilane (TMOS). Among organo-functionalized silanes, γ -glycidoxypopyltrimethoxysilane (GPTMS) and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MAPTMS) have finally been selected.

Analyzes of AFM, SEM and XPS have revealed that the sol-gel coatings formed on the surface of the AZ61 magnesium alloy are much more perfect, uniform and free of microscopic defects than those developed on the AZ31 magnesium alloy. This behavior is attributed to the native oxide film present on the surface of the AZ61 alloy. This film inhibits the attack of the magnesium substrate during the process of forming the sol-gel coating.

In contrast, the native oxide film of the AZ31 alloy is not sufficiently protective to prevent the dissolution of the magnesium substrate and the evolution of hydrogen associated with this dissolution reaction. The hydrogen produced causes the formation of microscopic pores during the processes of gelation, curing and formation of the sol-gel film deposited on the alloy AZ31, which is an undesired effect.

With these results it has been proven for the first time that the influence of the composition of the substrate and of the native oxides generated spontaneously on the Mg alloys AZ31 and AZ61, is determinant regarding the corrosion protection properties of the sol-gel coatings.

The conclusions reached in the study of sol-gel coatings doped with corrosion inhibitors and ZrO₂ nanoparticles were the following:

The EIS measurements, in conjunction with the registered impedance maps with the help of the LEIS, have shown that the hybrid coatings doped with cysteine (L-Cys) and benzotriazole (BTA) and modified with zirconia nanoparticles, have very promising self-repairing properties and active corrosion protection.

The immersion tests in NaCl solutions have shown that the metal/sol-gel coating systems modified with hexametoxymethylmelamine (HMMM) have properties of technological value, in terms of corrosion resistance.

The values obtained for the impedance module at low frequencies, with the samples based on these formulations are significantly high. This behavior is attributed to the high degree of cross-linking of the organo-silica network, caused by the presence of HMMM. The impedance measurements indicate that due to the presence of the crosslinking agent, the sol-gel coating presents excellent barrier properties.

It has already been indicated that the BTA gives the coatings attractive active corrosion protection properties. But in the present study it has been found that BTA can also be used in conjunction with the HMMM, to produce sol-gel coatings with a significant improvement of the barrier effect.

The simultaneous application of the global and localized electrochemical impedance spectroscopies (EIS/LEIS), has allowed to demonstrate not only the self-repairing properties and active protection against corrosion of some systems, but also that the coatings based on the conjunction of HMMM and BTA have excellent passive protection properties.

These results are very promising and suggest that sol-gel coatings modified with ZrO_2 nanoparticles and doped with benzotriazole or L-cysteine, as corrosion inhibitors, can be a very useful environment-friendly alternative for the corrosion protection of commercial magnesium alloys and for replacing to the conventional chemical conversion treatments, based on hexavalent chromium or phosphates.

Capítulo 10

Líneas futuras

Líneas futuras

Los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral sugieren el planteamiento de las nuevas líneas de investigación que se describen a continuación. En algunas ya se ha iniciado el trabajo y se están obteniendo resultados muy prometedores.

Aplicaciones en aeronáutica, automoción y otras industrias.

Las aleaciones con las que se ha trabajado durante esta Tesis Doctoral tienen un amplio rango de aplicación en la industria automotriz y la aeronáutica, además de en otros sectores, en los que tiene interés el uso de aleaciones ligeras, como son las industrias del deporte y de la electrónica. Es por ello, que una de las líneas de actuación futura, en la que se está trabajando ya en el contexto del proyecto MAT2015-65445-C2-1-R, consiste en el diseño de nuevos recubrimientos sol-gel, basados en mezclas de MAPTMS/TMOS y de GPTMS/TMOS modificados con nanopartículas de óxidos de elementos lantánidos (La, Ce, Pr) y partículas de SiO_2 nanofásicas autoensambladas (SNAP) combinadas con nanopartículas de TiO_2 y ZrO_2 , con tamaño de grano y porosidad controlados. Se ha constatado en esta Tesis Doctoral que cuando se sobrepasa cierta concentración crítica de inhibidores de la corrosión con los se dopan los geles, se corre el riesgo de destruir la integridad del recubrimiento. La idea es producir nanocontenedores con estructura de tipo core/shell a partir de SNAP y de nanopartículas, de tal forma que el inhibidor permanezca atrapado físicamente entre la corteza porosa y el núcleo del nanocontenedor, evitando así el contacto directo del inhibidor y la red órgano-silícica del recubrimiento. Así será posible que el inhibidor se libere de forma controlada en el momento que el recubrimiento pierda sus propiedades de protección pasiva (barrera) por la acción de los agentes corrosivos externos. En la Figura 1a se muestra la evolución de los diagramas de impedancia de un recubrimiento sol-gel modificado con nanopartículas de La_2O_3 durante ensayos de inmersión en una solución 0,006 M de NaCl ¹. En la Figura 1b se muestra una micrografía de SEM de nanopartículas de

¹F.R. García-Galván, N. Carmona, A. Jiménez-Morales, M. García-Heras, J.C. Galván, M.A. Villegas, *Silica sol-gel thin films doped with lanthanum (III) acetate and L-cysteine as surface pretreatments for active protection of AA2024-T3 Al-alloy: Electrochemical appraising*, *Journal of Alloys and Compounds* (submitted on September, 2018)

TiO₂ preparadas en el laboratorio dentro de las actividades programadas en el Proyecto MAT2015-65445-C2-1-R.

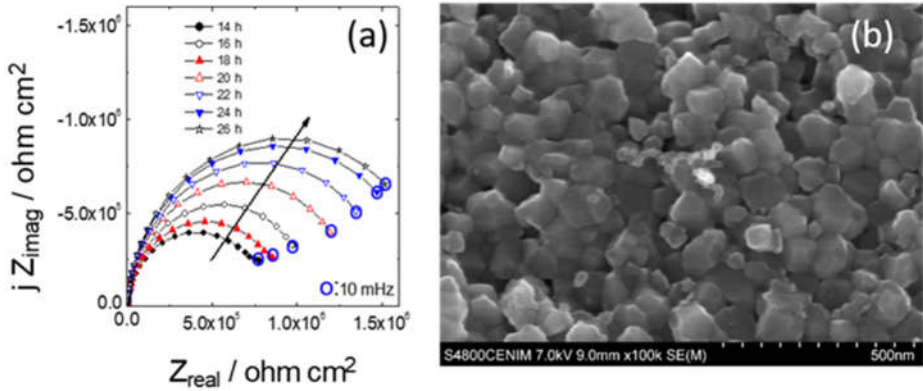


Figura 1. (a) Evolución de los diagramas de impedancia de un recubrimiento sol-gel modificado con nanopartículas de La₂O₃ con propiedades autorreparantes. (b) Nanopartículas de TiO₂ preparadas en el laboratorio siguiendo una ruta ácida

Aplicaciones biomédicas:

Una de las líneas prioritarias programadas como labor futura se refiere al desarrollo recubrimientos híbridos de tipo sol-gel para su aplicación sobre materiales de implante y prótesis temporales basados en aleaciones de Mg.

Uno de los objetivos planteados para el futuro es la aplicación de los recubrimientos desarrollados en esta Tesis Doctoral, para la protección de implantes temporales bioabsorbibles. Ya se ha iniciado esta línea de investigación en 2016, con una estancia del doctorando en la Universidad de Nottingham Trent, con la Profesora Carole Perry, y se prevé continuarla en los meses venideros. Durante esta estancia se estudió una formulación de sol-gel híbrido de base GPTMS/TMOS dopado con nanopartículas de TiO₂, que se ha aplicado sobre las aleaciones de Mg AZ31 y AZ61.

En la Figura 2a se puede apreciar un ejemplo de la proliferación de osteoblastos humanos normales, sobre un portamuestras de vidrio recubierto con una de las formulaciones sol-gel de GPTMS/TMOS dopada con TiO₂. De la misma forma, en la Figura 2b se muestra la proliferación de osteoblastos sobre muestras de prótesis permanentes Ti6Al4V, recubiertas con formulaciones sol-gel MATMS/TMOS dopadas con distintas relaciones

molares de dimetilsililfosfito (DMTSP), incorporado a la red sol-gel como precursor de fósforo. Se plantea ahora, como labor futura, estudiar el comportamiento frente a la corrosión de este tipo de recubrimientos aplicados sobre prótesis temporales de aleaciones de Mg.

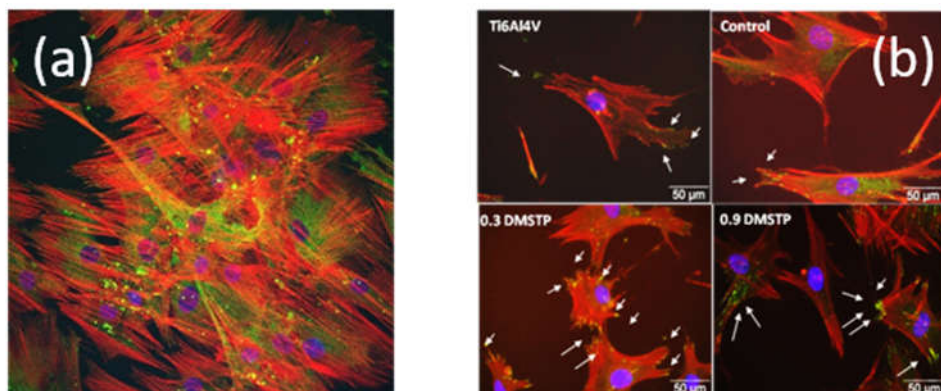


Figura 2. (a) Osteoblastos sobre vidrio recubierto ² (b) imágenes de fluorescencia de proliferación de osteoblastos sobre recubrimientos sol-gel aplicados en muestras de Ti6Al4V ³

Otra posible línea de trabajo futuro dentro de este campo de la investigación, en la que todavía no se ha comenzado a trabajar, consiste en la modificación de los recubrimientos sol-gel desarrollados en esta Tesis Doctoral con nanopartículas de sílice mesoporosa o SNAPs combinados con TiO₂ o ZrO₂, capacitados para actuar como nanocontenedores que faciliten la liberación controlada de diferentes fármacos, que impidan la aparición de problemas de infección y rechazo en las prótesis temporales de Mg. El Grupo Investigador tiene experiencia previa en el uso de vancomicina, gentamicina, como modelos de referencia para este tipo de estudios.

² F.R. García-Galván, A.A. El Hadad, G.J. Hickman, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, J. C. Galván, C.C. Perry, Titania/Epoxy Sol-Gel Surface Pre-treatments for the Corrosion Protection of AZ61 Magnesium Alloy, (in preparation)

³ A.A. El Hadad, F.R. García-Galván, G.J. Hickman, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, C.C. Perry, J. C. Galván, Monolayer Organic-inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel on Ti6Al4V alloy: Electrochemical and in-vitro bioactivity evaluation, (in preparation).

Sensores químicos y electroquímicos para la detección prematura y el control de la corrosión

Otra línea de investigación de futuro es el diseño y desarrollo de nuevos recubrimientos órgano-inorgánicos sol-gel dopados con sondas moleculares que actúan como sensores de pH para la detección temprana de los fenómenos de corrosión. Esta interesante línea de trabajo ya está contemplada dentro de las actividades de nuestro grupo, en actividades que se están realizando en colaboraciones con la Dra. Noemí Carmona del Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas de la UCM. En la Figura 3. Se muestra un ejemplo sobre la evolución de los espectros de fluorescencia de un recubrimiento sol-gel modificado con Rodamina 6G, en función de la cantidad de agua absorbida por el recubrimiento durante ensayos de inmersión aplicados en un sistema metal/recubrimiento en una solución acuosa de NaCl 0,5M.

Es conocida la sensibilidad de ciertas moléculas, como la rodamina o la caseína, a los cambios de pH. Utilizando estos conceptos, es posible modificar los recubrimientos desarrollados en esta Tesis Doctoral con sondas moleculares sensibles a los cambios de pH. De esta manera, se pueden preparar nuevos recubrimientos sol-gel que actúan como sensores químicos y/o electroquímicos, que están capacitados para dar una respuesta óptica, fluorescente o electroquímica frente a los cambios de pH. Algunas sondas moleculares que se pueden utilizar como posibles candidatos para este tipo de estudios son la fenolftaleína o azul de bromotimol, indicadores basados en cambios de color; mientras que la 7-hidroxycumarina o la cumarina pueden ser utilizadas como sondas fluorescentes. Es conocido, el ambiente fuertemente ácido que se genera bajo los recubrimientos en las zonas del sustrato metálico en las que se confina la semi-reacción anódica asociada al proceso global de la corrosión. En contraposición, en las zonas del sustrato metálico en las que se confina la semi-reacción catódica se genera un ambiente fuertemente alcalino. Estos fenómenos respaldan la idea de desarrollar recubrimientos capacitados para actuar como sensores de pH útiles para la detección temprana y control de los fenómenos de corrosión.

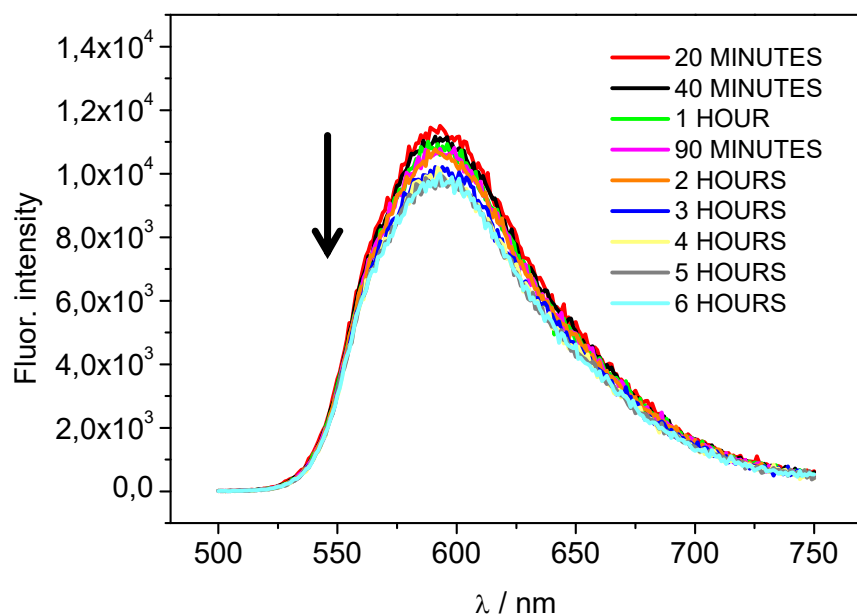


Figura 3. Evolución de los espectros de fluorescencia del recubrimiento sol-gel MAPTMS/TMOS modificado con Rodamina 6G con el tiempo de inmersión en una solución acuosa de NaCl 0,5M⁴

⁴ S. Sanchez-Majado, A. Jimenez-Morales, N. Carmona, J.C. Galvan, Sol-gel sensors based on the entrapment of a fluorescent probe for monitoring the water absorption in corrosion protective coatings 17th International Corrosion Congress 2008: Corrosion Control in the Service of Society, 5 (2008), pp. 3186-3196

Apéndice 1

Listado de trabajos publicados, directamente relacionados con el proyecto de esta tesis doctoral

El cuerpo de la presente tesis doctoral, se ha basado principalmente en un compendio de seis trabajos publicados previamente, cuyas referencias completas son los siguientes:

1. S. Feliu Jr., A.A. El hadad, V. Barranco, I. Llorente, F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, "Native oxide films on AZ31 and AZ61 commercial magnesium alloys: corrosion behaviour resistance, effect on conversion coating growth and sol-gel thin film formation", in "New Trends in Alloy Development, Characterization and Applications", DOI: 10.5772/60721, Editor: Zaki Ahmad. Publisher: InTech, pp. 97-123 (2015), ISBN: 978-953-51-2171-8
2. L. Díaz, F.R. García-Galván, I. Llorente, A. Jiménez-Morales, J. C. Galván, S. Feliu Jr., "Effect of heat treatment of magnesium alloy substrates on corrosion resistance of a hybrid organic-inorganic sol-gel film", RSC Advances – Royal Society of Chemistry, 5, pp. 105735-105746 (2015), DOI: 10.1039/C5RA16785J
3. M.C. Delgado, F.R. García-Galvan, I. Llorente, P. Pérez, P. Adeva, S. Feliu Jr., "Influence of aluminium enrichment in the near-surface region of commercial twin-roll cast AZ31 alloys on their corrosion behavior", Corrosion Science, 123, pp.182-196 (2017), DOI: 10.1016/j.corsci.2017.04.027
4. A.A. El-Hadad, V. Barranco, A. Samaniego, I. Llorente, F.R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, J.C. Galván, S. Feliu Jr., "Influence of substrate composition on corrosion protection of sol-gel thin films on magnesium alloys in 0.6 M NaCl aqueous solution", Progress in Organic Coatings, 77 (11), pp. 1642-1652 (2014), DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.05.026
5. J.C. Galván, F.R. García-Galván, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, S. Feliu Jr., "Waterborne sol-gel coatings doped with corrosion inhibitors for the protection of Mg-Al alloys", Proceedings of the 42nd Annual International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, New Orleans, Louisiana (USA). pp 349-365, 2015, Editor: Melanie Heusser, Published by

Lulu Press Inc., 3101 Hillsborough St., Raleigh, NC 27607 (USA), CAS Source Index (CASSI) – American Chemical Society - CODEN: PIWCF4, ISBN: 1312840978, 9781312840973

6. R. Montoya, F. R. García-Galván, A. Jiménez-Morales, and J. C. Galván, "Effect of conductivity and frequency on detection of heterogeneities in solid/liquid interfaces using local electrochemical impedance. Theoretical and experimental study", *Electrochemistry Communications*, (1), pp. 5-9 (2012), DOI: 10.1016/j.elecom.2011.11.011

